

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С РАЗЛИЧНЫМИ  
МОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАССАМИ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ  
ОДНОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В СРЕДЕ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

**А.А. Дышин** — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия. ORCID 0000-0002-0263-642X. Эл. почта: aad@isc-ras.ru (*для переписки*)

**М.С. Кузьмиков** — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия; Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия. ORCID 0000-0001-8553-0737. Эл. почта: kms@isc-ras.ru

**А.А. Алешонкова** — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия; Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия. ORCID 0000-0003-1616-9284. Эл. почта: a-aleshonkova@list.ru

**Г.В. Бондаренко** — Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка Московской обл., Россия. ORCID 0000-0002-3826-1009. Эл. почта: bond@iem.ac.ru

**А.М. Колкер** — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия. ORCID 0000-0002-1060-4268. Эл. почта: amk@isc-ras.ru

**М.Г. Киселёв** — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия. ORCID 0000-0003-1189-3679. Эл. почта: mgk@isc-ras.ru

©2021 г. Поступила в редакцию 10.08.2020 г. Прошла рецензирование 28.08.2020 г.  
Принята к публикации 28.08.2020 г.

Описана методика диспергирования однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в 2-пирролидоне для получения устойчивых концентрированных суспензий. Полученные суспензии исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и использованы для модифицирования образцов полиметилметакрилата (ПММА) со средними молекулярными массами 15000 и 996000 г/моль путем импрегирования в среде сверхкритического диоксида углерода. Изучены термические свойства полученных композиционных материалов; показано, что их температуры стеклования возрастают по сравнению с исходными полимерами. Температуры стеклования композитов повышаются на 26 и на 32 °С для ПММА со средней молекулярной массой 15000 и 996000 г/моль соответственно.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** нанокompозиты, однослойные углеродные нанотрубки, суспензии, сверхкритическая импрегнация, полиметилметакрилат, сверхкритический диоксид углерода, спектроскопия комбинационного рассеяния, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

## ВВЕДЕНИЕ

Создание новых композитных конструкционных материалов с использованием углеродных нанотрубок (УНТ) — одно из наиболее перспективных направлений в современном материаловедении [1, 2]. Используя УНТ в качестве допирующего агента для различных полимерных материалов, можно существенно изменить их физико-химические свойства, механические и оптические характеристики. Такие композитные материалы могут широко применяться в

лазерной технике и авиационной промышленности. Изменение характеристик композитных материалов происходит даже при незначительных концентрациях УНТ. Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных свойств, такими как высокие значения механической прочности и теплопроводности, устойчивость к высоким температурам; полупроводниковые УНТ также обладают фото- и электролюминесцентными свойствами [3, 4], которые проявляются, однако, только у не агрегированных нанотрубок [5].

Основная сложность при работе с УНТ — высокая степень агломерации, затрудняющая их равномерное проникновение в полимерную матрицу. В качестве одного из вариантов решения данной проблемы рассматривается диспергирование УНТ в различных растворителях. В литературе имеется большое число работ, посвященных выбору эффективного растворителя для приготовления суспензии. В работах [6—11] показано, что амидные растворители и смеси на их основе обладают хорошей диспергирующей способностью для образования устойчивых во времени суспензий ОУНТ, что позволяет использовать их на практике для импрегнации нанотрубками полимерных матриц [12].

Одним из методов получения композитов полимер-углеродные нанотрубки является обработка полимеров суспензиями УНТ в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>). Изменение физико-химических характеристик полимеров под действием СК-растворителей является предметом постоянно возрастающего интереса в течение последних 25 лет [13—43]. СК-флюидная импрегнация полимерных материалов становится эффективным методом их направленной функционализации, который может быть использован для решения широкого круга технологических и научных задач.

Основная цель данной работы — модификация полиметилметакрилата с различными молекулярными массами с помощью его допирования ОУНТ в среде СК-СО<sub>2</sub> и изучение влияния введенного наполнителя на термические свойства полученного композиционного материала. Для решения поставленной цели была разработана методика получения устойчивых во времени суспензий ОУНТ в 2-пирролидоне, который относится к классу циклических амидов. Наличие в молекуле 2-пирролидона π-системы должно обеспечить хорошие показатели диспергирования без применения дополнительных поверхностно-активных веществ, как и в случае другого представителя класса амидов — диметилацетамида [10]. К преимуществам использованного метода следует отнести эффективное решение проблемы стабилизации индивидуальных ОУНТ в полимерной матрице, а также простоту и экологическую безопасность, поскольку использованный СО<sub>2</sub> может быть регенерирован и использован повторно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы и оборудование

При выполнении работы были использованы следующие реактивы:

- 2-пирролидон производства фирмы «Aldrich» (CAS No: 616-45-5, с содержанием основного вещества 99 мас. %);
- однослойные углеродные нанотрубки производства НПФ ООО «Углерод ЧГ» (Черноголовка) с содержанием основного вещества не менее 95 мас. %;
- гранулированные полиметилметакрилаты со средними молекулярными массами (M<sub>r</sub>) 15 000 г/моль и 996 000 г/моль фирмы «Aldrich» (CAS No: 9011-14-7, содержание основного вещества 99+ %);

— диоксид углерода марки о.с.ч., ГОСТ 8050-85 (CAS No: 124-38-9, с содержанием  $\text{CO}_2$  99,995 % и  $\text{H}_2\text{O}$  < 0,001 %) производства ОАО БКЗ (г. Балашиха, Московская обл., ОАО «Линде Газ Рус», the Linde Group).

2-Пирролидон обезвоживали в две стадии по методике, используемой для амидных растворителей с высокой температурой кипения и температурой плавления, близкой к комнатной [44—46]. Первая стадия заключалась в трехкратном фракционном плавлении (кристаллизации) исходного 2-пирролидона. На второй стадии проводилась вакуумная перегонка 2-пирролидона над оксидом кальция, предварительно прокаленным в течение 28 ч при 1000 °С. После охлаждения в эксикаторе к CaO добавляли 2-пирролидон; смесь кипятили в течение 3 ч при температуре 100 °С, а затем отгоняли при пониженном давлении фракцию с температурой паров 90,5 °С. Температура холодильника для конденсации паров 2-пирролидона составляла 18 °С. После окончания отгонки и до его использования растворитель хранили при пониженном давлении в колбе, находящейся в боксе, заполненном сухим газообразным азотом. Содержание влаги в 2-пирролидоне после обезвоживания определяли с помощью кулонометрического титрования по методу Карла Фишера; оно составило 0,002 %.

Остальные вещества были использованы без дополнительной очистки.

Для получения суспензий ОУНТ в 2-пирролидоне использовали ультразвуковую ванну ГРАД 28-35 (мощность генератора 110 Вт, частота 35 кГц, удельная мощность 39,3 Вт/л) и центрифугу ELMi SM-50 с частотой вращения ротора 15000 об/мин.

Реактивы взвешивали на весах «Sartorius Genius ME235S» (внесены в Госреестр СИ РФ: № 21464-07, точность взвешивания не менее  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  г).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) приготовленных суспензий и нанокомпозитов были получены на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния Ram II. Образцы возбуждались лазером Nd:YAG с длиной волны 1064 нм и максимальной выходной мощностью 500 мВт, регистрировались германиевым детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектральное разрешение составляло  $1 \text{ см}^{-1}$ . Для уменьшения статистической ошибки каждый спектр был рассчитан путем усреднения 128 спектрограмм.

Термический анализ проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1, снабженном термовесами TG 209 F1 Iris фирмы «NETZSCH» с программным обеспечением и системой обработки данных Thermokinetics Professional SW/KIN/670.01A. Масса исследуемого вещества составляла  $7 \pm 2$  мг. Для анализа навеску образца помещали в платиновый тигель и нагревали в статической атмосфере аргона со скоростью  $10 \text{ °С/мин}$  в интервале температур 25—440 °С.

Изучение образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на калориметре динамического теплового потока DSC 204 F1 Phoenix фирмы «NETZSCH» с высокочувствительным  $\mu$ -сенсором. Теплоемкость образцов определяли в интервале температур 25—370 °С. Сканирование проводили со скоростью  $10 \text{ °С/мин}$  с охлаждением газообразным азотом в атмосфере аргона в стандартном алюминиевом тигле с перфорированной крышкой. Для анализа навеску образца массой  $6,5 \pm 3$  мг загружали на воздухе в алюминиевые тигли и запечатывали. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Измерения проводили относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева.

### **Получение суспензий однослойных углеродных нанотрубок в 2-пирролидоне**

Исходный материал представлял собой смесь ОУНТ, образующих агломераты различной размерности. Поэтому основной задачей этого этапа было разрушение этих агломератов и получение суспензий ОУНТ в 2-пирролидоне, имеющих высокую концентрацию индивидуальных нанотрубок.

Суспензию готовили по ранее описанной методике [10, 47, 48]. В предварительно обезвоженный 2-пирролидон сначала добавляли нанотрубки из расчета 0,01 г на 1 г растворителя. Полученные смеси обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 120 мин. Затем суспензии отстаивали и подвергали центрифугированию в течение 240 мин с удалением осадка, состоящего из агрегированных ОУНТ.

Полученные суспензии в дальнейшем были проанализированы методом спектроскопии КР и использованы для получения композиционных материалов на основе образцов ПММА с различными молекулярными массами.

### **Получение композитов**

В автоклав объемом 20 см<sup>3</sup> помещали 0,3 г гранулированного ПММА и 0,5 мл суспензии ОУНТ в 2-пирролидоне, затем его герметизировали, продували диоксидом углерода для удаления содержащихся в воздухе кислорода и паров воды. После этого автоклав заполняли жидким диоксидом углерода и нагревали до 80 °С. После установления температуры давление в автоклаве составляло 25,0 МПа, что соответствует плотности СК-СО<sub>2</sub>, равной 1,47 ее критического значения. В этих условиях образец выдерживали в течение 24 ч, после чего автоклав охлаждали, медленно сбрасывали давление и извлекали полученный материал.

Были оценены потери ОУНТ в процессах получения суспензии и синтеза композита. Основная масса первоначально введенных в растворитель нанотрубок (около 99 %) была удалена при отделении агрегатов из суспензии при центрифугировании. С учетом потерь при проведении процесса импрегнации за счет оседания ОУНТ на стенки автоклава конечная концентрация нанотрубок в композитном материале, по нашим оценкам, составляет примерно 0,01–0,03 мас. %.

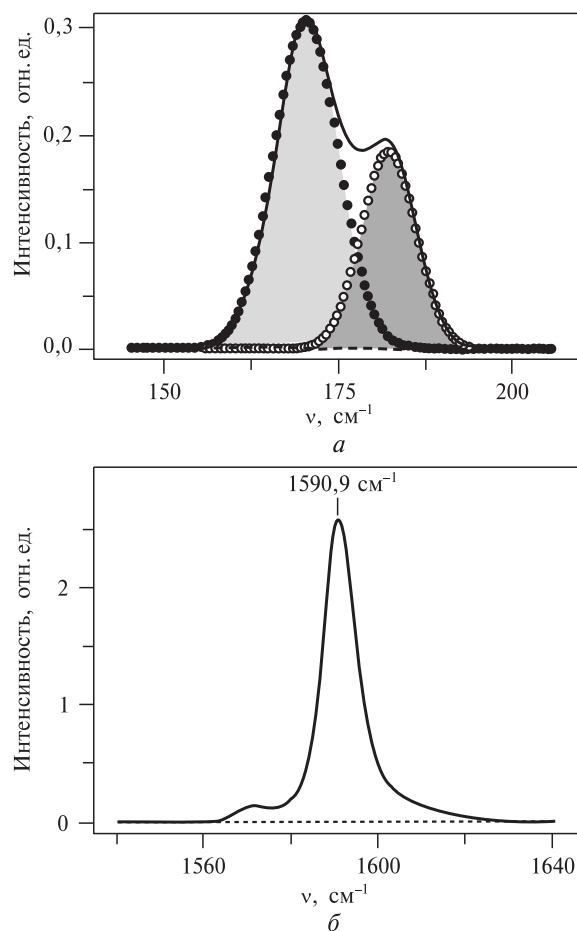
Для подтверждения наличия углеродных нанотрубок в полученных образцах использовали спектроскопию КР.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

### **Спектроскопия комбинационного рассеяния суспензий однослойных углеродных нанотрубок**

Спектроскопия КР является основным методом, позволяющим получить информацию о состоянии углеродных нанотрубок в суспензиях [49]. Спектры КР суспензий, содержащих ОУНТ, имеют два спектральных интервала: так называемые радиальные «дыхательные» моды (RBM) (140–240 см<sup>-1</sup>), характеризующие колебания формы поперечного сечения нанотрубок, и тангенциальные моды (GM) (1550–1640 см<sup>-1</sup>), связанные со смещениями сегментов ОУНТ [50].

На рис. 1 показаны фрагменты спектров КР суспензии ОУНТ в 2-пирролидоне. В области частот, соответствующих «дыхательным» модам наблюдаются перекрывающиеся полосы, соответствующие колебаниям индивидуальных нанотрубок и их агрегатам соответственно [10]. Соотношения интегральных интенсивностей данных полос позволяют оценить степень диспергирования суспензии, а их положение — диаметр ОУНТ, преобладающих в суспензии [49].



**Рис. 1.** Фрагменты КР-спектров суспензии ОУНТ в 2-пирролидоне:

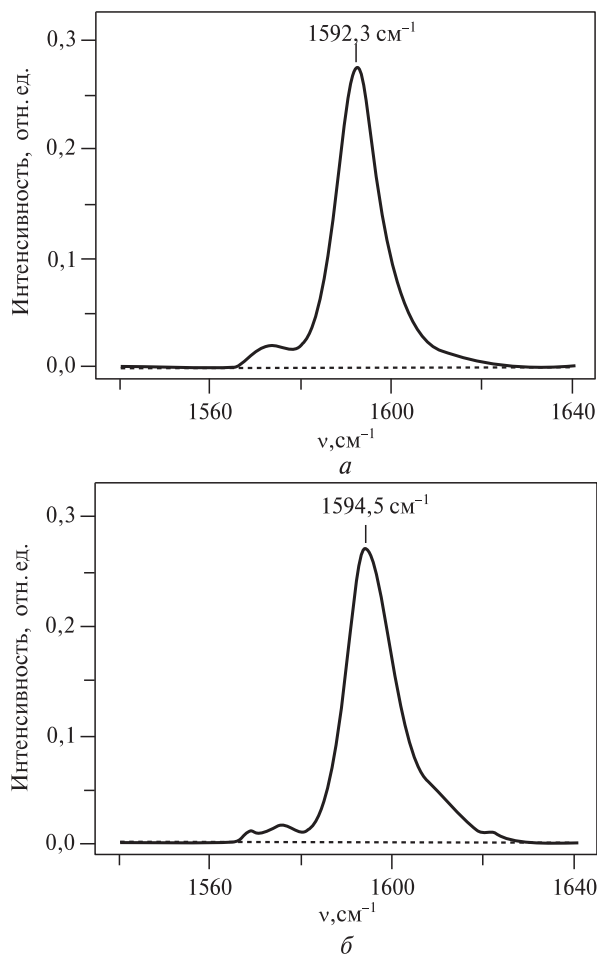
*a* — радиальные «дыхательные» моды; полоса в спектре, обозначенная черными кругами, относится к индивидуальным нанотрубкам, белыми — к агрегатам; *б* — тангенциальные моды; базовые линии, показанные пунктирной линией, представляют собой фрагменты спектра чистого 2-пирролидона, сплошные линии — спектры суспензии

Используя описанную нами ранее [10, 51] процедуру разделения перекрывающихся спектральных полос было показано, что около 30 % углеродных нанотрубок находятся в агрегатах.

### **Спектроскопия комбинационного рассеяния нанокомпозитов**

Для определения наличия однослойных углеродных нанотрубок по всему объему композитов было проведено послойное сканирование их сколов, полученных в жидком азоте. Заключение о наличии нанотрубок в полученных композитах делалось по тангенциальным модам ОУНТ. КР-спектры исходных образцов ПММА и усредненные спектры полученных на их основе композиционных материалов приведены на рис. 2.

Тангенциальные моды ОУНТ в спектрах композитов (рис. 2) хорошо разрешены, что позволило зафиксировать их смещение в синюю область на величину до 4 см<sup>-1</sup> по сравнению с исходной суспензией ОУНТ (рис. 1б, ν = 1590,9 см<sup>-1</sup>). Наблюдаемые сдвиги тангенциальных мод можно объяснить изменением ван-



**Рис. 2.** Фрагменты КР-спектров исходных ПММА и полученных нанокомпозитов в области частот, относящихся к тангенциальным модам:

*a* —  $M_{\text{ПММА}} = 15\,000$  г/моль; *б* —  $M_{\text{ПММА}} = 996\,000$  г/моль; базовые линии, показанные пунктирной линией, представляют собой фрагменты спектра, относящиеся к исходному ПММА, сплошные линии — спектры полученных композитов

дер-ваальсовых взаимодействий ОУНТ в композите по отношению к суспензии. По этой же причине увеличивается дисперсия полос.

### Термический анализ

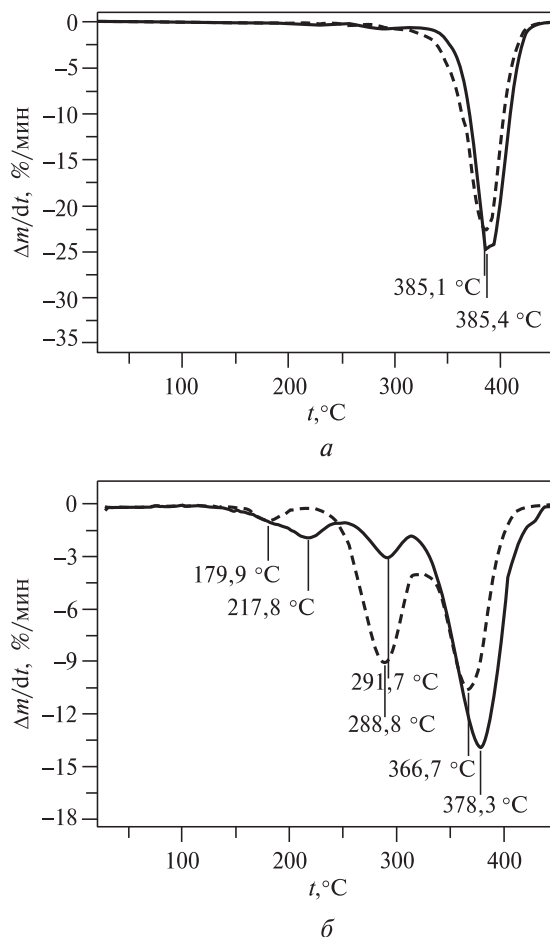
Для определения температуры стеклования, определяющей верхнюю температуру эксплуатации полимерных изделий и характеризующей термостойкость материалов и их поведение при нагревании, использовали данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термическая деструкция — процесс разрушения макромолекул под влиянием высоких температур. В отличие от большинства других полимеров, ПММА при температурах свыше  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  легко деполимеризуется с конверсией до 100 % с образованием мономерного метилметакрилата [52]. Процессы, происходящие при термоллизе ПММА, зависят от его молекулярной массы. Это объясняется

тем, что концентрация активных концевых групп при одинаковых условиях полимеризации в низкомолекулярном образце выше [52].

По данным термического анализа для ПММА со средней молекулярной массой 15 000 г/моль и композитного материала на его основе наблюдается одностадийный термолиз с близкими температурами максимума скорости деструкции (около 385,3 °С) (см. рис. 3а).

Для ПММА со средней молекулярной массой 996 000 г/моль наблюдается (см. рис. 3б, пунктир) трехстадийный термолиз с максимальной скоростью деструкции, происходящей при температурах 179,9; 288,8 и 366,7 °С с соответствующей потерей массы в 3,6 %, 43,4 %, 52,7 %. Для композита полученного из ПММА со средней мол. массой 996000 г/моль (рис. 3б, сплошная линия) также наблюдается трехстадийный термолиз с максимальной скоростью деструкции при температурах 217,8; 291,7 и 378,3 °С с соответствующей потерей массы в 11,8 %, 13,1 % и 75 %. Различия в суммарных величинах потери массы для чистого ПММА и композита на его основе находятся в пределах ошибки измерений (0,2—0,3 %), что подтверждает сделанную выше оценку количества введенных в состав композита нанотрубок (примерно 0,0—0,03 мас. %).

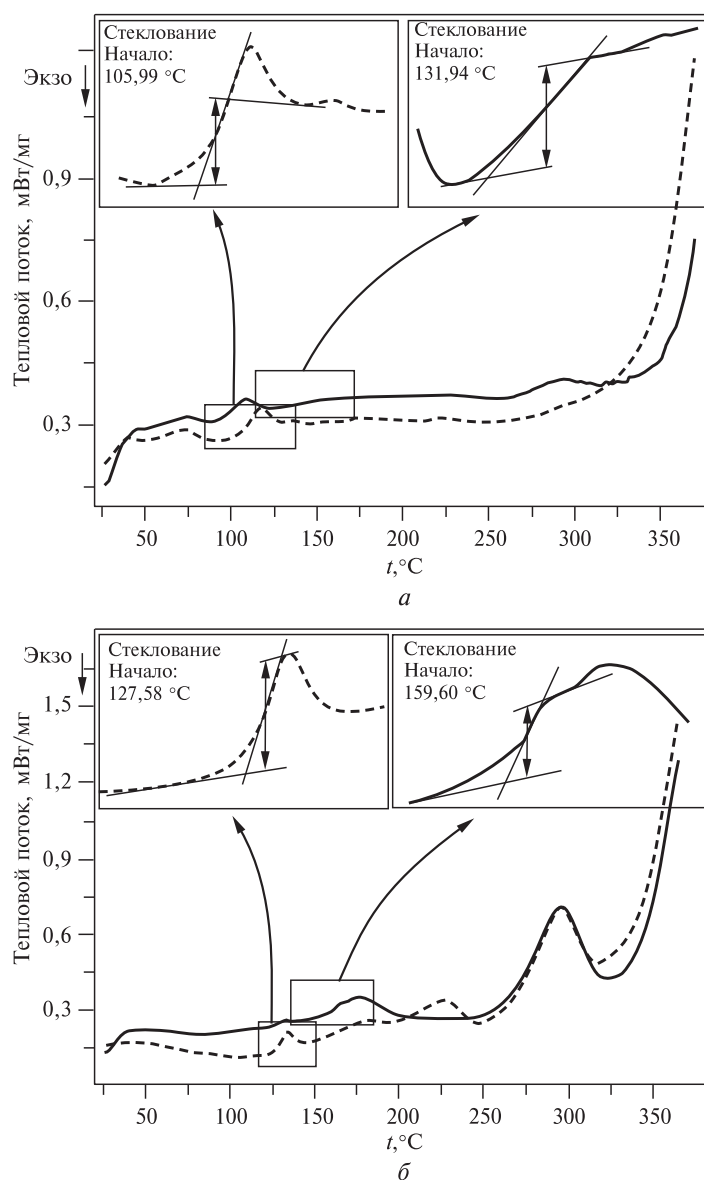


**Рис. 3.** Скорости изменения массы образцов:

*a* —  $M_{\text{ПММА}} = 15000$  г/моль; *б* —  $M_{\text{ПММА}} = 996000$  г/моль; кривые, обозначенные пунктиром, относятся к исходным полиметилметакрилатам, сплошной линией — к полученным композитам

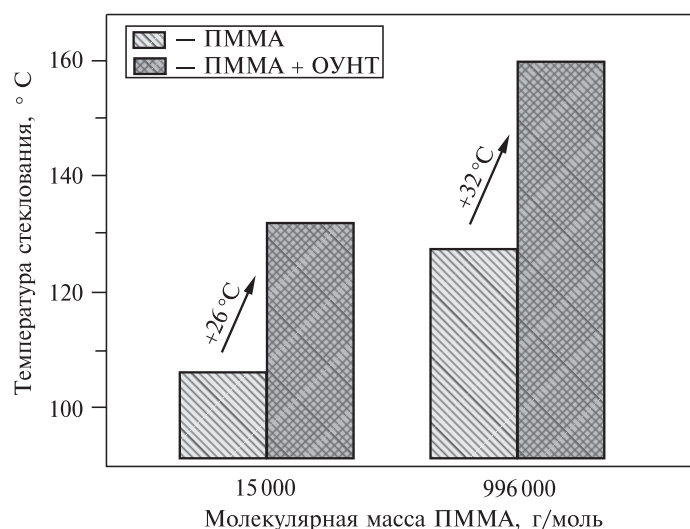
Дисперсные компоненты на основе углерода, диоксида кремния и т.д., введенные в полимер, смещают начальную стадию деполимеризации полимеров [52, 53], вследствие чего повышается термостойкость композитов [54, 55], что, по-видимому, связано с упрочнением пространственно-структурной организации композитного материала.

В области температуры расстекловывания полимера на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 4) наблюдается ложный эндотермический эффект, связанный со смещением базовой линии за счет изменения теплопроводности образца.



**Рис. 4.** ДСК-кривые:

*a* —  $M_{nPMMA} = 15000$  г/моль; *б* —  $M_{nPMMA} = 996000$  г/моль; кривые, обозначенные пунктиром, относятся к исходным полиметилметакрилам, сплошной линией — к полученным композитам



**Рис. 5.** Температуры стеклования исходного полиметилметакрилата и полученного композитного материала в зависимости от молекулярной массы полимера

Температуры стеклования исходных полимеров и композитных материалов, полученных из них, были определены из данных ДСК. Они представлены в виде гистограммы на рис. 5.

Как видно из гистограммы температура стеклования для композита, полученного из ПММА со средней молекулярной массой 15000 г/моль, увеличилась на 26 °С по сравнению с исходным ПММА. В случае второго образца ПММА (мол. масса 996000 г/моль) разница в температуре стеклования составила 32 °С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка ПММА-суспензией однослойных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет получить композиционный материал с повышенной, по сравнению с исходным полимером, температурой стеклования. Как и для чистого ПММА, температура стеклования полученного композитного материала увеличивается с увеличением молекулярной массы полимера, использованного для его приготовления. Примененный метод позволяет эффективно стабилизировать индивидуальные однослойные углеродные нанотрубки в матрице ПММА.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Композитные материалы были получены с помощью УНУ «Флюид-Спектр» (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, <http://www.ckp-rf.ru/usi/503933>).

Термические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований». (Учредитель центра коллективного пользования — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, <http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

КР-спектроскопические исследования выполнены на оборудовании Института экспериментальной минералогии РАН (научоград Черноголовка).

Авторы выражают искреннюю благодарность ст.н.с. ИХР РАН (Иваново) к.х.н. О.В. Елисеевой за консультативную помощь, предложения и плодотворные дискуссии на всех этапах выполнения работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер регистрации 01201260481), при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований: проекты № 20-03-00037-а (в части получения суспензий ОУНТ) и 18-29-06008 МК (в части импрегнации полимерных матриц).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grady B.P.* Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications. Inc. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 352 p.
2. *McNally T., Pötschke P.* (eds.). Polymer-carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications. USA. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2011.
3. *Sinnott S.B., Andrews R.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2001. Vol. 26. No 3. P. 145.
4. *Terrones M.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. Vol. 33. No 1. P. 419.
5. *Hasan T., Sun Z., Wang F., Bonaccorso F., Tan P.H., Rozhin A.G., Ferrari A.C.* Adv. Mater. 2009. Vol. 21. No P. 3874.
6. *Landi B.J., Ruf H.J., Worman J.J., Raffaele R.P.* // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. No 44. P. 17089.
7. *Brandão S.D.F., Andrada D., Mesquita A.F., Santos A.P., Gorgulho H.F., Paniago R., Pimenta M.A., Fantini C., Furtado C.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. Vol. 22. No 33. P. 334222.
8. *Forney M.W., Poler J.C.* // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. No 21. P. 10531.
9. *Huang Y.Y., Terentjev E.M.* // Polymers. 2012. Vol. 4. No 1. P. 275.
10. *Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Киселёв М.Г.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1847.
11. *Kharisova O.V., Kharisov B.I.* Special Studies and Characterization of CNT Dispersions in «Solubilization and Dispersion of Carbon Nanotubes» (ed.). Cham: Springer International Publishing, 2017. P. 173.
12. *Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N.* // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. No 12. P. 1776.
13. *Kazarian S.G., Vincent M.F., Bright F.V., Liotta C.L., Eckert C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. No 7. P. 1729.
14. *Kazarian S.G., Brantley N.H., West B.L., Vincent M.F., Eckert C.A.* // Appl. Spectrosc. 1997. Vol. 51. No 4. P. 491.
15. *Muth O., Hirth T., Vogel H.* // J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 17. No 1. P. 65.
16. *Kazarian S.G.* // Polymer Science. Ser. C. 2000. Vol. 42. No 1. P. 78.
17. *Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Vinokur R.A., Khokhlov A.R., Gallyamov M.O., Schaumburg K.* Macromolecules. 2002. Vol. 35. No 3. P. 934.
18. *Domingo C., Vega A., Fanovich M.A., Elvira C., Subra P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. No 13. P. 3652.
19. *Tomasko D.L., Li H., Liu D., Han X., Wingert M.J., Lee L.J., Koelling K.W.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2003. Vol. 42. No 25. P. 6431.
20. *Yeo S.-D., Kiran E.* // J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 34. No 3. P. 287.
21. *Üzer S., Akman U., Hortacsu O.* // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. No 1. P. 119.
22. *Nalawade S.P., Picchioni F., Janssen L.P.B.M.* // Prog. Polym. Sci. 2006. Vol. 31. No 1. P. 19.
23. *Vitoux P., Tassaing T., Cansell F., Marre S., Aymonier C.* // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. No 4. P. 897.
24. *Di Noto V., Vezzù K., Giffin G.A., Conti F., Bertucco A.* // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115. No 46. P. 13519.
25. *Воробей А.М., Устинович К.Б., Покровский О.И., Паренаго О.О., Лунин В.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2014. Т. 9. № 4. С. 3.
26. *Багратшвили В.Н., Богородский С.Э., Егоров А.М., Кротова Л.И., Попов В.К., Севастьянов В.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 3. С. 26.

27. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. № 3. С. 486.
28. Chatrieu M., Thomassin J.M., Jérôme C., Tassaing T. // Analyst. 2015. Vol. 140. No 3. P. 869.
29. Рыбакова И.О., Лажко А.Э., Золотухина А.В., Тимашев П.С., Багратшвили В.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А., Паренаго О.П. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 3. С. 84.
30. Залепугин Д.Ю., Максимкин А.В., Киселевский М.В., Тилькунова Н.А., Анисимова Н.Ю., Чернышова И.В., Спирина Т.С., Сенатов Ф.С., Власов М.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 30.
31. Kiran E. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 110. P. 126.
32. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.V., Parenago O.O., Savilov S.V., Lunin V.V., Novotortsev V.M. // Polymer. 2016. Vol. 95. P. 77.
33. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1740.
34. Залепугин Д.Ю., Максимкин А.В., Киселевский М.В., Тилькунова Н.А., Анисимова Н.Ю., Чернышова И.В., Спирина Т.С., Сенатов Ф.С., Власов М.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 1. С. 4.
35. Полевая В.Г., Воробей А.М., Покровский О.И., Шандрюк Г.А., Паренаго О.О., Лунин В.В., Хотимский В.С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 2. С. 49.
36. Kondratenko M.S., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 127. P. 229.
37. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Власов М.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 3. С. 40.
38. Дышин А.А., Киселев М.Г., Вопилов Ю.Е., Бузник В.М. Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3. № 3. С. 27.
39. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Власов М.И. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 2. С. 50.
40. Dibois J., Grau E., Tassaing T., Dumon M. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 131. P. 150.
41. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 11.
42. Опарин Р.Д., Белов К.В., Ходов И.А., Дышин А.А., Киселев М.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 3. С. 49.
43. Зуев Я.И., Воробей А.М., Паренаго О.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 3. С. 27.
44. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Kiselev M.G. // J. Chem. Eng. Data. 2017. Vol. 62. No 12. P. 4128.
45. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Kiselev M.G. // J. Chem. Eng. Data. 2018. Vol. 63. No 8. P. 3130.
46. Dyshin A.A., Kiselev M.G. // J. Chem. Eng. Data. 2019. Vol. 64. No 6. P. 2536.
47. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Захаров А.Г., Фёдоров М.В., Киселёв М.Г. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2110.
48. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселёв М.Г. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1415.
49. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R. // Acc. Chem. Res. 2002. Vol. 35. No 12. P. 1070.
50. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Saito R. // Carbon. 2002. Vol. 40. No 12. P. 2043.
51. Дышин А.А., Опарин Р.Д., Киселёв М.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2012. Т. 7. № 2. С. 67.
52. Салимгареева В.Н., Колесов С.В. // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 7. С. 3.
53. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 192 с.
54. Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseynov S.S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. Vol. 52. No 6. P. 1019.
55. Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseynov S.S., Agafonov A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. Vol. 53. No 6. P. 1070.

**THERMAL PROPERTIES OF POLY(METHYLMETHACRYLATE) SAMPLES WITH DIFFERENT MOLECULAR WEIGHTS IMPREGNATED WITH SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES IN A SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM**

**A.A. Dyshin** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia. ORCID 0000-0002-0263-642X. E-mail: aad@isc-ras.ru (*for correspondence*)

**M.S. Kuzmikov** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia; Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia. ORCID 0000-0001-8553-0737. E-mail: kms@isc-ras.ru

**A.A. Aleshonkova** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia; Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia. ORCID 0000-0003-1616-9284. E-mail: a-aleshonkova@list.ru

**G.V. Bondarenko** — Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia. ORCID 0000-0002-3826-1009. E-mail: bond@iem.ac.ru

**A.M. Kolker** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia. ORCID 0000-0002-1060-4268. E-mail: amk@isc-ras.ru

**M.G. Kiselev** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia. ORCID 0000-0003-1189-3679. E-mail: mgk@isc-ras.ru

---

A technique is described for dispersing single-walled carbon nanotubes to obtain stable suspensions with a high concentration of individual nanotubes in 2-pyrrolidone. The resulting suspensions were investigated using Raman spectroscopy and were used to modify poly(methylmethacrylate) samples with average molecular weights 15000 and 996000 g/mol by impregnation in supercritical carbon dioxide. The thermal properties of the obtained composite materials are studied. It is shown that the glass transition temperatures of the samples are increased with comparison with the initial polymers. Glass transition temperatures of composites increased by 26°C and 32°C for PMMA with an average molecular weight of 15000 and 996000 g/mol accordingly.

**Key words:** nanocomposite, single-walled carbon nanotubes, suspensions, supercritical impregnation, polymethylmethacrylate, supercritical carbon dioxide, Raman spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry.

---

### ACKNOWLEDGEMENTS

Composite materials were obtained using the USI «Fluid-Spectrum» (Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, <http://www.ckp-rf.ru/usu/503933>).

Thermal studies were carried out on the equipment of the centre for joint use of scientific equipment «The upper Volgaregion centre of physico-chemical research (The founder of the center for Collective Use is the Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, <http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

Raman spectroscopic studies were performed on the equipment of the Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences (Chernogolovka).

The authors express their sincere gratitude to the Senior researcher of the ISC RAS (Ivanovo), Candidate of Chemical Sciences O.V. Eliseeva for her advice, suggestions and fruitful discussions at all stages of the work.

The work was carried out within the framework of the state task (registration number 01201260481), with the financial support of the Russian Foundation for

Basic Research: projects No 20-03-00037-a (in terms of obtaining SWCNT suspensions) and 18-29-06008 MK (in terms of polymer matrices impregnation).

## REFERENCES

1. Grady B.P. Carbon nanotube-polymer composites: manufacture, properties, and applications. Inc. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 352 p.
2. McNally T., Pötschke P. (eds.). Polymer-carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications. USA. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2011.
3. Sinnott S.B., Andrews R. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2001. Vol. 26. No 3. P. 145.
4. Terrones M. // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. Vol. 33. No 1. P. 419.
5. Hasan T., Sun Z., Wang F., Bonaccorso F., Tan P.H., Rozhin A.G., Ferrari A.C. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 3874.
6. Landi B.J., Ruf H.J., Worman J.J., Raffaele R.P. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. No 44. P. 17089.
7. Brandão S.D.F., Andrada D., Mesquita A.F., Santos A.P., Gorgulho H.F., Paniago R., Pimenta M.A., Fantini C., Furtado C.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. Vol. 22. No 33. P. 334222.
8. Forney M.W., Poler J.C. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. No 21. P. 10531.
9. Huang Y.Y., Terentjev E.M. // Polymers. 2012. Vol. 4. No 1. P. 275.
10. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. Vol. 90. No 12. P. 2434.
11. Kharissova O.V., Kharisov B.I. // In «Solubilization and Dispersion of Carbon Nanotubes». Cham: Springer International Publishing, 2017. P. 173.
12. Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. No 12. P. 1776.
13. Kazarian S.G., Vincent M.F., Bright F.V., Liotta C.L., Eckert C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. No 7. P. 1729.
14. Kazarian S.G., Brantley N.H., West B.L., Vincent M.F., Eckert C.A. // Appl. Spectrosc. 1997. Vol. 51. No 4. P. 491.
15. Muth O., Hirth T., Vogel H. // J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 17. No 1. P. 65.
16. Kazarian S.G. // Polymer Science, Ser. C. 2000. Vol. 42. No 1. P. 78.
17. Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Vinokur R.A., Khokhlov A.R., Gallyamov M.O., Schaumburg K. // Macromolecules. 2002. Vol. 35. No 3. P. 934.
18. Domingo C., Vega A., Fanovich M.A., Elvira C., Subra P. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. No 13. P. 3652.
19. Tomasko D.L., Li H., Liu D., Han X., Wingert M.J., Lee L.J., Koelling K.W. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2003. Vol. 42. No 25. P. 6431.
20. Yeo S.-D., Kiran E. // J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 34. No 3. P. 287.
21. Üzer S., Akman U., Hortacsu O. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. No 1. P. 119.
22. Nalawade S.P., Picchioni F., Janssen L.P.B.M. // Prog. Polym. Sci. 2006. Vol. 31. No 1. P. 19.
23. Vitoux P., Tassaing T., Cansell F., Marre S., Aymonier C. // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. No 4. P. 897.
24. Di Noto V., Vezzù K., Giffin G.A., Conti F., Bertucco A. // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115. No 46. P. 13519.
25. Vorobei A.M., Ustinovich K.B., Pokrovskiy O.I., Parenago O.O., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. Vol. 9. No 8. P. 1103.
26. Bagratashvili V.N., Bogorodskii S.E., Egorov A.M., Krotova L.I., Popov V.K., Sevast'yanov V.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. No 7. P. 1123.
27. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. No 3. P. 648.
28. Champeau M., Thomassin J.M., Jérôme C., Tassaing T. // Analyst. 2015. Vol. 140. No 3. P. 869.
29. Rybakova I.O., Lazhko A.E., Zolotuchina A.V., Timashev P.S., Bagratashvili V.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A., Parenago O.P. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. No 7. P. 1163.
30. Zalepugin D.Y., Maksimkin A.V., Kiselevsky M.V., Tilkunova N.A., Anisimova N.Y., Chernyshova I.V., Spirina T.S., Senatov F.S., Vlasov M.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. No 7. P. 1173.
31. Kiran E. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 110. P. 126.
32. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Savilov S.V., Lunin V.V., Novotortsev V.M. // Polymer. 2016. Vol. 95. P. 77.

33. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. // J. Fizicheskoy Himii (in Russian). 2017. Vol. 91. No 10. P. 1740.
  34. Zalepugin D.Y., Maksimkin A.V., Kiselevsky M.V., Tilkunova N.A., Anisimova N.Y., Chernyshova I.V., Spirina T.S., Senatov F.S., Vlasov M.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. No 8. P. 1215.
  35. Poleyaya V.G., Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Shandryuk G.A., Parenago O.O., Lunin V.V., Khotimskiy V.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. No 8. P. 1276.
  36. Kondratenko M.S., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 127. P. 229.
  37. Zalepugin D.Y., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V., Vlasov M.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12. No 7. P. 1125.
  38. Dyshin A.A., Kiselev M.G., Vopilov Y.E., Bouzник V.M. // Polimernye materialy i tekhnologii (in Russian). 2017. Vol. 3. No 3. P. 27.
  39. Zalepugin D.Y., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V., Vlasov M.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12. No 8. P. 1294.
  40. Dubois J., Grau E., Tassaing T., Dumon M. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 131. P. 150.
  41. Zalepugin D.Y., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1067.
  42. Oparin R.D., Belov K.V., Khodov I.A., Dyshin A.A., Kiselev M.G. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika (in Russian). 2020. Vol. 15. No 3. P. 49.
  43. Zuev Ya.I., Vorobei A.M., Parenago O.O. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika (in Russian). 2020. Vol. 15. No 3. P. 27.
  44. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Kiselev M.G. // J. Chem. Eng. Data. 2017. Vol. 62. No 12. P. 4128.
  45. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Kiselev M.G. // J. Chem. Eng. Data. 2018. Vol. 63. No 8. P. 3130.
  46. Dyshin A.A., Kiselev M.G. // J. Chem. Eng. Data. 2019. Vol. 64. No 6. P. 2536.
  47. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Zakharov A.G., Fedorov M.V., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. Vol. 87. No 12. P. 2068.
  48. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. Russ. // J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 89. No 9. P. 1628.
  49. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R. // Acc. Chem. Res. 2002. Vol. 35. No 12. P. 1070.
  50. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Saito R. // Carbon. 2002. Vol. 40. No 12. P. 2043.
  51. Dyshin A.A., Oparin R.D., Kiselev M.G. Russ. // J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 6. No 8. P. 868.
  52. Salimgareeva V.N., Kolesov S.V. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Himiya i Khimicheskaya Tekhnologiya (in Russian). 2007. Vol. 50. No 7. P. 3.
  53. Bryk M.T. Destrukciya napolnennykh polimerov (in Russian). M.: Himiya, 1989. 192 p.
  54. Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseynov S.S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. Vol. 52. No 6. P. 1019.
  55. Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseynov S.S., Agafonov A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. Vol. 53. No 6. P. 1070.
- 
-