



МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (НАНОВОЛОКОН) КАК МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ – МОДЕЛЬ СВОБОДНОСОЧЛЕНЕННОЙ ЦЕПИ

Козлов Г.В.¹, Долбин И.В.¹, Карнет Ю.Н.², Власов А.Н.², Долбин И.И.³

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик, Кабардино-Балкарская республика, Россия

²ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия

³ФГБОУ ВО «Российский государственный университет туризма и сервиса»,
дп. Черкизово, Россия

АННОТАЦИЯ

Как известно, углеродные нанотрубки (нановолокна) в любом своем окружении (раствор, суспензия, расплав, твердая фаза) образуют кольцеобразные формирования, структурно аналогичные макромолекулярным клубкам разветвленных полимерных цепей. Эта аналогия подтверждена в настоящей работе, где предложенная модель рассматривает нанотрубки (нановолокна) как аналог макромолекулярного клубка, а полимерную матрицу – как аналог растворителя. Структурно указанные наноапполнители трактуются в рамках модели свободносочлененной цепи, широкоиспользуемой для описания поведения полимерных макромолекул. Этот подход позволяет применить для этих же целей методы фрактальной физической химии полимерных растворов, поскольку и макромолекулярные клубки, и кольцеобразные формирования углеродных нанотрубок (нановолокон) являются фрактальными объектами. Сравнение размера (радиуса) кольцеобразных формирований, рассчитанного согласно теории перколяции и модели свободносочлененной цепи, показало их хорошее качественное и удовлетворительное количественное соответствие. Как и следовало ожидать, гораздо более высокий радиус указанных формирований по сравнению с макромолекулярным клубком обусловлен большой молекулярной массой нанотрубок (нановолокон). Довольно значительное расхождение абсолютных величин радиуса кольцеобразных формирований нанотрубок (нановолокон), рассчитанных согласно двум указанным моделям (примерно 13%) объясняется вариацией фрактальной размерности кольцеобразных формирований в пределах 1,75-2,29, что существенно отличается от размерности гауссова макромолекулярного клубка, постулируемого в модели свободносочлененной цепи, размерность которого равна 2. Построение зависимости расхождения радиусов кольцеобразных формирований от их фрактальной размерности показало, что при размерности 2 (гауссов макромолекулярный клубок) это расхождение стремится к нулю, т.е. указанные модели дают согласующийся результат. Это означает, что перколяционная модель позволяет получить более точную оценку радиуса кольцеобразных формирований из-за отсутствия налагаемых на нее конформационных ограничений.

Ключевые слова: нанотрубки (нановолокна); макромолекулярный клубок; кольцеобразное формирование; свободносочлененная цепь; гауссов клубок; фрактальная размерность

THE SIMULATION OF CARBON NANOTUBES (NANOFIBERS) AS MACROMOLECULAR COILS – THE MODEL OF FREELY ARTICULATED CHAIN

Kozlov G.V.¹, Dolbin I.V.¹, Karnet Yu.N.², Vlasov A.N.², Dolbin I.I.³

¹*Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, Russia*

²*Institute of Applied Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

³*Russian State University of Tourism and Service, dp. Cherkizovo, Russia*

ABSTRACT

As is it known, carbon nanotubes (nanofibers) in any their environment (solution, suspension, melt, solid phase) form ring-like formations, structurally similar to macromolecular coils of branched polymer chains. This analogy was confirmed in present work, where the proposed model is considered nanotubes (nanofibers) as analogue of macromolecular coil and polymer matrix – as analogue of solvent. The indicated nanofillers are treated, within the framework of freely articulated chain, widely used for description of behavior of polymeric macromolecules. This approach allows to apply for the same purposes the methods of fractal physical chemistry of polymer solutions, since both macromolecular coils and ring-like formations of carbon nanotubes (nanofibers) are fractal objects. The comparison of size (radius) of ring-like formations, calculated according to percolation theory and freely articulated chain model, shown their good qualitative and satisfactory correspondence. As was to be expected, much higher radius of the indicated formations in comparison with macromolecular coil is due to large molecular weight of nanotubes (nanofibers). Enough considerable discrepancy of absolute values of radius of ring-like formations of nanotubes (nanofibers), calculated according to the two indicated models (about 13%) is explained to variation of fractal dimension of ring-like formations within the limits of 1.75-2.29, that differs essentially from dimension of Gaussian macromolecular coil, postulated in the model of freely articulated chain, the dimension of which is equal to 2. Graphing of the dependence of discrepancy of radiuses of ring-like formations on their fractal dimension shows that at dimension, equal to 2 (Gaussian macromolecular coil) this discrepancy aspires to zero, i.e. both indicated models given co-ordinated result. This means, that percolation model allows to obtain more precise estimation of radius of ring-like formations owing to absence of conformational restrictions, imposed on it.

Keywords: nanotubes (nanofibers); macromolecular coil; ring-like formation; freely articulated chain; Gaussian coil; fractal dimension

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1-8], что углеродные нанотрубки (нановолокна) формируют в полимерном нанокомпозите свернутые кольцеобразные структуры, внешне похожие на макромолекулярные клубки. Такое поведение указанных наноуполннителей обусловлено высокой степенью их анизотропии и низкой поперечной жесткостью. В настоящее время предпринято несколько попыток использовать аналогию «углеродная нанотрубка-макромолекулярный клубок» для теоретических оценок параметров структуры кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок, которые по своему физическому смыслу являются их агрегатами [1]. Такая аналогия позволяет применять хорошо разработанные методы как классической [9], так и фрактальной [10] физической химии полимерных растворов для анализа структуры агрегатов углеродных нанотрубок

(их кольцеобразных формирований) в полимерной матрице нанокompозитов. В этом случае кольцеобразные структуры нанотрубок рассматриваются как макромолекулярный клубок, а полимерная матрица – как растворитель. Поэтому целью настоящей работы является сравнение результатов моделирования кольцеобразных структур, формируемых углеродными нанотрубками (нановолокнами) в полимерном нанокompозите, при рассмотрении их как наполнителя и разветвленной полимерной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходных данных использованы характеристики реальных углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ), применяемых для изготовления нанокompозитов на основе полипропилена (ПП) [11]. Углеродные нанотрубки марки «Таунит» имели наружный диаметр 20-70 нм, внутренний диаметр 5-10 нм и длину 2 мкм и более. В нанокompозитах ПП/УНТ содержание таунита варьировалось в пределах 0,25-3,0 масс.%. Многослойные углеродные нановолокна с числом слоев 20-30 имели диаметр 20-30 нм и длину порядка 2 мкм. Содержание УНВ в нанокompозитах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0,15-3,0 масс.%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В дальнейшем для описания структуры углеродных нанотрубок (нановолокон) использована модель свobodносочлененной цепи, введенная Куном и Марком [10]. Как известно [10], радиус инерции R_g макромолекулярного клубка масштабируется с его молекулярной массой M следующим образом

$$R_g \sim M^{\nu}, \quad (1)$$

где ν – показатель, характеризующий распределение элементов макромолекулярного клубка в пространстве.

Для статистической полимерной цепи, подчиняющейся гауссовой функции распределения, $\nu = 0,5$ [12]. Однако экспериментально было обнаружено, что величина ν варьируется в пределах $-1/3 - 1,0$, что было объяснено объемными взаимодействиями между случайно сблизившимися звеньями цепи, а также между звеньями цепи и молекулами растворителя. Величина этих взаимодействий может быть охарактеризована параметром ε , определяемым следующим образом [12]

$$\langle \bar{h}^2 \rangle \approx M^{1+\varepsilon}, \quad (2)$$

где $\langle \bar{h}^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы.

Поскольку величину R_g можно записать следующим образом [12]

$$\bar{R}_g^2 = \frac{\bar{h}^2}{6}, \quad (3)$$

то окончательно для оценки R_g получим следующую формулу

$$R_g^2 = \frac{M^{1+\varepsilon}}{6}. \quad (4)$$

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнение (4). Молекулярная масса M отдельной нанотрубки (нано волокна) оценивалась согласно общему уравнению [13]

$$M = V_{\text{УНТ}} \rho_n N_A, \quad (5)$$

где $V_{\text{УНТ}}$ – объем углеродной нанотрубки (нано волокна), моделируемый как объем полого (сплошного) цилиндра, ρ_n – ее плотность, N_A – число Авогадро.

Независимый метод определения радиуса кольцевых структур УНТ (УНВ) дает перколяционная модель [14]

$$\varphi_n = \frac{\pi L_{\text{УНТ}} r_{\text{УНТ}}^2}{(2R_{\text{УНТ}})^3}, \quad (6)$$

где φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, $L_{\text{УНТ}}$ и $r_{\text{УНТ}}$ – длина и радиус УНТ (УНВ), соответственно.

Величину φ_n можно определить следующим образом

$$\varphi_n = \frac{\rho_{\text{нан}}}{\rho_n} W_n, \quad (7)$$

где $\rho_{\text{нан}}$ – плотность нанокомпозиата, ρ_n – плотность нанотрубки, W_n – относительное массовое содержание УНТ.

Как показали расчеты, согласно уравнению (6), наблюдается снижение $R_{\text{УНТ}}$ по мере роста φ_n и при наибольших значениях φ_n , соответствующих $W_n = 3,0$ масс. %, зависимости $R_{\text{УНТ}}(\varphi_n)$ имеют тенденцию выхода на асимптотический пологий участок кривой [8], что предполагает достижение кольцевыми структурами УНТ или УНВ своих минимальных значений $R_{\text{УНТ}}$. По аналогии с макромолекулярными клубками это означает достижение максимально плотной кольцеобразной структуры с максимальным предельным значением ее фрактальной размерности $D_f(D_f^{\text{np}})$, которая определяется согласно уравнению [15]

$$D_f^{\text{np}} = \frac{4(d+1)}{7}, \quad (8)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$). Для $d = 3$ величина $D_f^{\text{np}} = 2,286$.

Далее для оценки величины D_f можно использовать модель необратимой агрегации, которая описывает процессы полимеризации (формирования макромолекулярного клубка) и дает следующее соотношение для определения радиуса агрегата частиц $R_{\text{агр}}$ [16]

$$R_{\text{агр}} \sim c_0^{-1/(d-D_f)}, \quad (9)$$

где c_0 – исходная концентрация агрегирующихся частиц.

Коэффициент в соотношении (9) можно определить при следующих условиях: $R_{\text{агр}} = R_{\text{УНТ}}$, $c_0 = \varphi_n$ и $D_f = D_f^{\text{np}}$. Значения $R_{\text{УНТ}}$ и φ_n приняты для $W_n = 3,0$ масс.%. Как показали оценки, согласно указанному соотношению,

величина D_f растет по мере увеличения ϕ_n (и снижения $R_{\text{УНТ}}$) от 1,91 до 2,29 для наноккомпозитов ПП/УНТ и от 1,76 до 2,21 для наноккомпозитов ПП/УНВ.

Далее параметр ε определяется согласно уравнению [17]

$$\varepsilon = \frac{2 - D_f}{D_f}. \quad (10)$$

На рис.1 приведено сравнение величин радиуса кольцеобразных структур УНТ (УНВ) R_g и $R_{\text{УНТ}}$, рассчитанных согласно уравнениям (4) и (6), соответственно. Как можно видеть, и модель свободносочлененной цепи, и перколяционная модель дают результаты, согласующиеся как качественно, так и количественно. Тем не менее, среднее расхождение между R_g и $R_{\text{УНТ}}$ достаточно велико и составляет $\sim 13\%$. Рассмотрим причины этого несоответствия. Как известно [12], соотношение (6) справедливо для случая гауссовых цепей, что соответствует $D_f = 2,0$ для линейных макромолекул и $D_f = 2,286$ – для разветвленных. Как отмечалось выше, для рассматриваемых углеродных нанотрубок (нановолокон) величина D_f варьируется в пределах 1,76-2,29, т.е. конформация кольцеобразных структур УНТ (УНВ) может существенно отличаться от гауссовой.

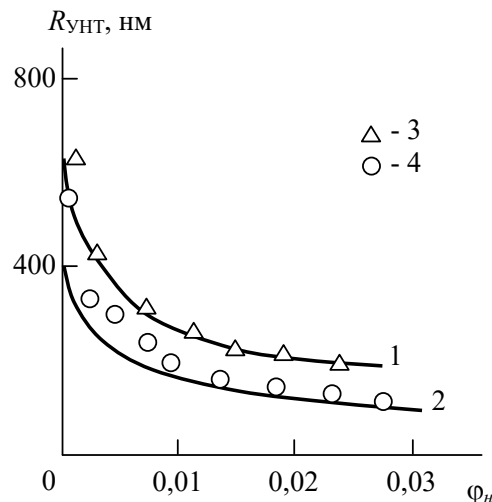


Рис.1. Зависимости радиуса кольцеобразных структур $R_{\text{УНТ}}$ от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для УНТ (1, 3) и УНВ (2, 4). 1, 2 – расчет согласно уравнению (6), 3, 4 – согласно уравнению (4).

На рис.2 приведена зависимость относительного расхождения между R_g и $R_{\text{УНТ}}$ Δ от фрактальной размерности D_f рассматриваемых кольцеобразных структур УНТ (УНВ). Как можно видеть, это расхождение имеет наибольшую величину для малых значений D_f порядка 1,75 и быстро снижается по мере приближения D_f к размерности гауссова клубка для разветвленных цепей. При $D_f \approx 2,22$, что меньше D_f^{np} всего на 2,9%, величина Δ составляет только $\sim 2\%$. Для учета указанного отклонения конформации клубка от гауссовой обычно вводится ряд коррекций, существенно усложняющих соотношение (3)

[12]. В данном случае эти коррекции не использовались, поскольку целью настоящей работы была наиболее простая и ясная трактовка кольцеобразных структур УНТ (УНВ) как аналога макромолекулярного клубка. Приведенные на рис.2 данные позволяют считать углеродные нанотрубки (нановолокна) аналогом разветвленной макромолекулы.

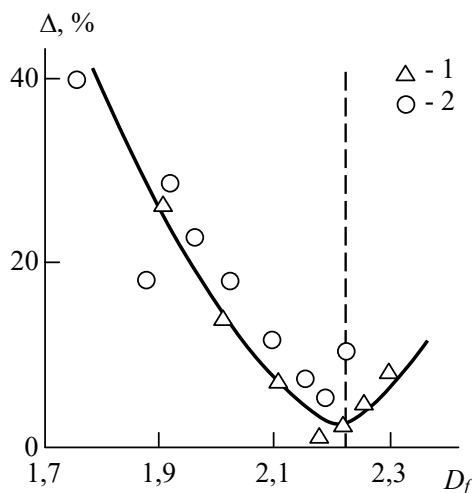


Рис.2. Зависимость относительного расхождения Δ между параметрами R_g и $R_{\text{УНТ}}$ от фрактальной размерности кольцеобразных структур D_f для УНТ (1) и УНВ (2). Вертикальная штриховая линия показывает минимальную величину Δ .

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты настоящей работы наиболее простым и ясным способом продемонстрировали аналогию между углеродными нанотрубками (нановолокнами) и полимерными макромолекулами. Наиболее близким к указанным нанонаполнителям аналогом является разветвленная полимерная макромолекула. Предложенная модель дает альтернативный метод оценки радиуса кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. *Carbon nanofibre reinforcement of soft materials* // Soft Matter. – 2008. – Vol.4. – No.10. – Pp.2071-2079.
2. Zhou W., Islam M.F., Wang H., Ho D.L., Yodh A.G., Winey K.I., Fischer J.E. *Small angle neutron scattering from single-wall carbon nanotube suspensions: evidence for isolated rigid rod and rod networks* // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol.384. – No.1-3. – Pp.185-189.
3. Chen Q., Saltiel C., Manickavasagam S., Schadler L.S., Siegel R.W., Yang H. *Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension* // J. Colloid Interf. Sci. – 2004. – Vol.280. – No.1. – Pp.91-97.

4. Schaefer D.W., Zhao J., Brown J.M., Anderson D.P., Tomlin D.W. *Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes* // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol.375. – No.3-4. – Pp.369-375.
5. Schaefer D.W., Justice R.S. *How nano are nanocomposites?* // Macromolecules. – 2007. – Vol.40. – No.24. – Pp.8501-8517.
6. Shaffer M.S.P., Windle A.H. *Analogies between polymer solutions and carbon nanotube dispersions* // Macromolecules. – 1999. – Vol.32. – No.20. – Pp.6864-6866.
7. Green M.J., Behabtu N., Pasquali M., Adams W.W. *Nanotubes as polymers* // Polymer. – 2009. – Vol.50. – No.17. – Pp.4979-4997.
8. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloe V.Z., Karnet Yu.N. *Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media* // Nanomech. Sci. Techn. An Intern. J. – 2012. – Vol.3. – No.2. – Pp.99-127.
9. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. *Effect of microgel structure on epoxy polymer curing in the presence of carbon nanotubes* // Theor. Foundations of Chem. Engng. – 2016. – Vol.50. – No.4. – Pp.444-448.
10. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. *The fractal physical chemistry of polymer solutions and melts*. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. – 316 p.
11. Kozlov G.V., Dolbin I.V. *Viscosity of a melt of polymer/carbon nanotube nanocomposites. An analogy with a polymer solution* // High Temperature. – 2019. – Vol.57. – No.3. – Pp.441-443.
12. Будтов В.П. *Физическая химия растворов полимеров*. – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.
13. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G. *Fractal mechanics of polymers. Chemistry and physics of complex polymeric materials*. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2015. – 370 p.
14. Bridge B. *Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity of fibre-loaded conductive polymer composites* // J. Mater. Sci. Lett. – 1989. – Vol.8. – No.2. – Pp.102-103.
15. Family F. *Fractal dimension and grand universality of critical phenomena* // J. Stat. Phys. – 1986. – Vol.36. – No.5/6. – Pp.881-896.
16. Atlukhanova L.B., Kozlov G.V., Dolbin I.V. *Structural model of frictional processes for polymer/carbon nanotube nanocomposites* // J. Friction and Wear. – 2019. – Vol.40. – No.5. – Pp.475-479.
17. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. *Flory – type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates* // Phys. Rev. A. – 1984. – Vol.29. – No.3. – Pp.1609-1611.

REFERENCES

1. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. *Carbon nanofibre reinforcement of soft materials*. Soft Matter, 2008, Vol.4, No.10, Pp.2071-2079.
2. Zhou W., Islam M.F., Wang H., Ho D.L., Yodh A.G., Winey K.I., Fischer J.E. *Small angle neutron scattering from single-wall carbon nanotube suspensions: evidence for isolated rigid rod and rod networks*. Chem. Phys. Lett., 2004, Vol.384, No.1-3, Pp.185-189.
3. Chen Q., Saltiel C., Manickavasagam S., Schadler L.S., Siegel R.W., Yang H. *Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension*. J. Colloid Interf. Sci., 2004, Vol.280, No.1, Pp.91-97.

4. Schaefer D.W., Zhao J., Brown J.M., Anderson D.P., Tomlin D.W. *Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes*. Chem. Phys. Lett., 2003, Vol.375, No.3-4, Pp.369-375.
5. Schaefer D.W., Justice R.S. *How nano are nanocomposites?* Macromolecules, 2007, Vol.40, No.24, Pp.8501-8517.
6. Shaffer M.S.P., Windle A.H. *Analogies between polymer solutions and carbon nanotube dispersions*. Macromolecules, 1999, Vol.32, No.20, Pp.6864-6866.
7. Green M.J., Behabtu N., Pasquali M., Adams W.W. *Nanotubes as polymers*. Polymer, 2009, Vol.50, No.17, Pp.4979-4997.
8. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloe V.Z., Karnet Yu.N. *Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media*. Nanomech. Sci. Techn. An Intern. J., 2012, Vol.3, No.2, Pp.99-127.
9. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. *Effect of microgel structure on epoxy polymer curing in the presence of carbon nanotubes*. Theor. Foundations of Chem. Engng., 2016, Vol.50, No.4, Pp.444-448.
10. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. *The fractal physical chemistry of polymer solutions and melts*. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2014, 316 p.
11. Kozlov G.V., Dolbin I.V. *Viscosity of a melt of polymer/carbon nanotube nanocomposites. An analogy with a polymer solution*. High Temperature, 2019, Vol.57, No.3, Pp.441-443.
12. Budtov V.P. *Fizicheskaya khimiya rastvorov polimerov [The physical chemistry of polymer solutions]*. Sankt-Peterburg, Khimiya, 1992, 384 p.
13. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G. *Fractal mechanics of polymers. Chemistry and physics of complex polymeric materials*. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2015, 370 p.
14. Bridge B. *Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity of fibre-loaded conductive polymer composites*. J. Mater. Sci. Lett., 1989, Vol.8, No.2, Pp.102-103.
15. Family F. *Fractal dimension and grand universality of critical phenomena*. J. Stat. Phys., 1986, Vol.36, No.5/6, Pp.881-896.
16. Atlukhanova L.B., Kozlov G.V., Dolbin I.V. *Structural model of frictional processes for polymer/carbon nanotube nanocomposites*. J. Friction and Wear, 2019, Vol.40, No.5, Pp.475-479.
17. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. *Flory – type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates*. Phys. Rev. A, 1984, Vol.29, No.3, Pp.1609-1611.

Поступила в редакцию 08 января 2025 года.

Сведения об авторах:

Козлов Георгий Владимирович – с.н.с., ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия; e-mail: i_dolbin@mail.ru
Долбин Игорь Викторович – с.н.с., доц., ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия; e-mail: i_dolbin@mail.ru
Карнет Юлия Николаевна – к.ф.-м.н., в.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: iam@iam.ras.ru
Власов Александр Николаевич – д.т.н., дир., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: bah1955@yandex.ru
Долбин Илья Игоревич – студент, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет туризма и сервиса», Московская обл., Городской округ Пушкинский, дп. Черкизово, Россия