



УДК 543.54;544.72
ББК 30.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

А.А. Крутойров, И.В. Запороцкова, Н.В. Крутойрова

Постоянно движущийся вперед прогресс заставляет разрабатывать все новые и новые виды различных материалов. Благодаря своим уникальным свойствам углеродные нанотрубки считаются идеальным армирующим материалом, и в том числе для полимерных материалов. Углеродные нанотрубки в полимерных матрицах оказывают большое влияние на электропроводность, вязкость при сдвиге и другие транспортные свойства, являясь гибридами наполнителей и добавок наноразмеров. Нами было проведено теоретическое исследование взаимодействия нанотрубок с мономерными звеньями нескольких наиболее распространенных полимеров. Определены механизмы этих процессов и их основные характеристики.

Ключевые слова: адсорбция, углеродная нанотрубка, мономерное звено, полиэтилен, полипропилен, полужемпирические методы исследования.

Введение

Развитие представлений о нанотрубчатых формах неорганических веществ началось с наблюдения в 1991 г. в катодном конденсате при электродепонировании между графитовыми электродами полых углеродных цилиндрических структур, длина которых на порядки превышала их диаметр. Практически одновременно при моделировании возможных форм сферических углеродных кластеров больших размеров (так называемых гигантских фуллеренов) была предложена новая квазиодномерная структура – протяженный цилиндр, образуемый сверткой атомной ленты, вырезанной из графитового монослоя (рис. 1).

Данные объекты, названные нанотрубками, еще в большей степени проявили склонность углерода к образованию поверхностных структур. Эти замкнутые поверхностные структуры проявляют ряд специфических свойств, которые позволяют использовать их как интересные своеобразные физические и химические системы и прогнозировать их широкое при-

менение во многих областях (наноэлектронике, медицине, мембранной технологии и т. д.). Отсюда и возникает теоретический и практический интерес к этим структурам.

Постоянно движущийся вперед прогресс заставляет разрабатывать все новые и новые виды различных материалов. Благодаря своим уникальным свойствам, углеродные нанотрубки считаются идеальным армирующим материалом, в том числе для полимеров. Нанотрубки в полимерных матрицах оказывают большое влияние на электропроводность, вязкость при сдвиге и другие транспортные свойства, являясь наноразмерными гибридами наполнителей и добавок. Нами было проведено теоретическое исследование взаимодействия нанотрубок с мономерными звеньями двух наиболее распространенных полимеров – полиэтилена и полипропилена. По результатам исследования были определены наиболее вероятные механизмы этих процессов и их основные электронно-энергетические характеристики. Рассчитанные значения энергии адсорбционного взаимодействия могут охарактеризовать прочность связи полученного гибридного полимерного материала. Данные задачи были решены нами с использованием квантово-механического расчетного метода MNDO [7] в рамках модели молекулярного кластера.

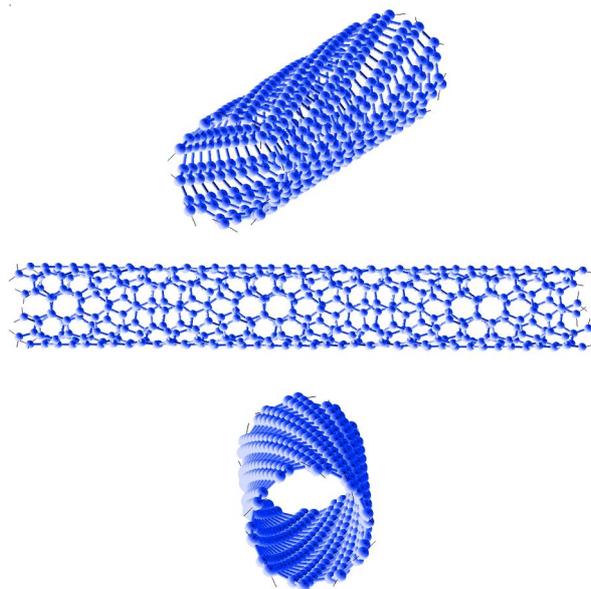


Рис. 1. Фрагмент сферического углеродного кластера в трех различных ракурсах

**1. Исследование механизма адсорбции
мономерного звена полиэтилена
на поверхности однослойной
углеродной нанотрубки типа (6, 6)**

Нами была исследована возможность присоединения мономерного звена этилена (молекулы $\text{CH}_2=\text{CH}_2$) к внешней поверхности однослойной углеродной нанотрубки типа (6, 6). В качестве геометрической модели тубулена выбран молекулярный кластер (МК), содержащий 6 шестиатомных циклов по периметру трубки и 4 элементарных слоя вдоль ее оси. Длины связи С-С тубулена выбраны равными 1,4 Е. Границы кластеров замыкались псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода. На рисунке 2 представлена модель взаимодействующих тубулена типа (6, 6) и мономера этилена. Взаимодействие осуществляется через один из возможных адсорбционных центров молекулы этилена, а именно: *a* – через адсорбционный центр Н этилена с образованием связи С-Н; *b* – через адсорбционный центр С этилена с образованием связи С-С. Для исключения влияния краевых атомов положение адсорбирующегося мономера выбиралось на значительном расстоянии от границ нанотрубки.

Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы мономера полиэтилена к поверхности углеродной нанотрубки с шагом 0,1 Е. При этом на каждом шаге производилась оптимизация гео-

метрии полученной системы. В результате расчетов мы построили нормированные профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции (рис. 3).

При анализе результатов оптимизации геометрии адсорбционного комплекса обнаружены нарушения структуры как тубулена, так и молекулы мономера полиэтилена для обоих случаев (*a* и *b*). При этом нарушается цилиндрическая симметрия трубки за счет удлинения связей С-С углеродного гексагона, на атом которого адсорбируется этилен, на 0,42 % (изменяется от 1,4 до 1,394 Е в случае *a*), на 1,4 % (изменяется от 1,4 до 1,42 Е в случае *b*). Были вычислены значения энергий взаимодействия как разность полных энергий невзаимодействующих моделей адсорбента (в нашем случае это углеродная нанотрубка плюс молекула этилена) и их адсорбционного комплекса:

$$E_{\text{ад}} = E_{\text{ад,к}} - (E_{\text{туб}} + E_{\text{эт}}).$$

Анализ результатов показал, что для обоих вариантов взаимодействия (*a* – С-Н связь; *b* – С-С связь) адсорбция реализуется, это иллюстрируется наличием минимума на энергетических кривых (рис. 3, 3а). При этом значения оптимального расстояния адсорбции для варианта (*a*) взаимодействия $r_{\text{ад}(\text{a})} = 2,1$ Е, энергии адсорбции $E_{\text{ад}(\text{a})} = -1,22$ эВ (рис. 3), а для варианта (*b*) взаимодействия $r_{\text{ад}(\text{b})} = 1,9$ Е, $E_{\text{ад}(\text{b})} = -5,47$ эВ (рис. 3а).

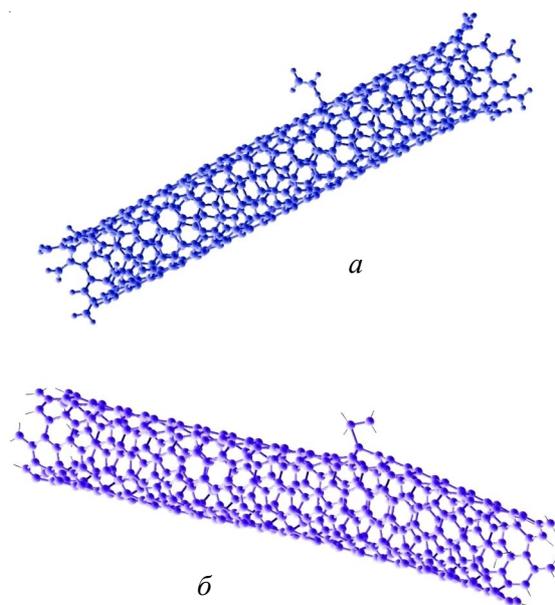


Рис. 2. Модель взаимодействующих мономера этилена и углеродной нанотрубки (6, 6):

a – через адсорбционный центр Н этилена с образованием связи С-Н;

б – через адсорбционный центр С этилена с образованием связи С-С

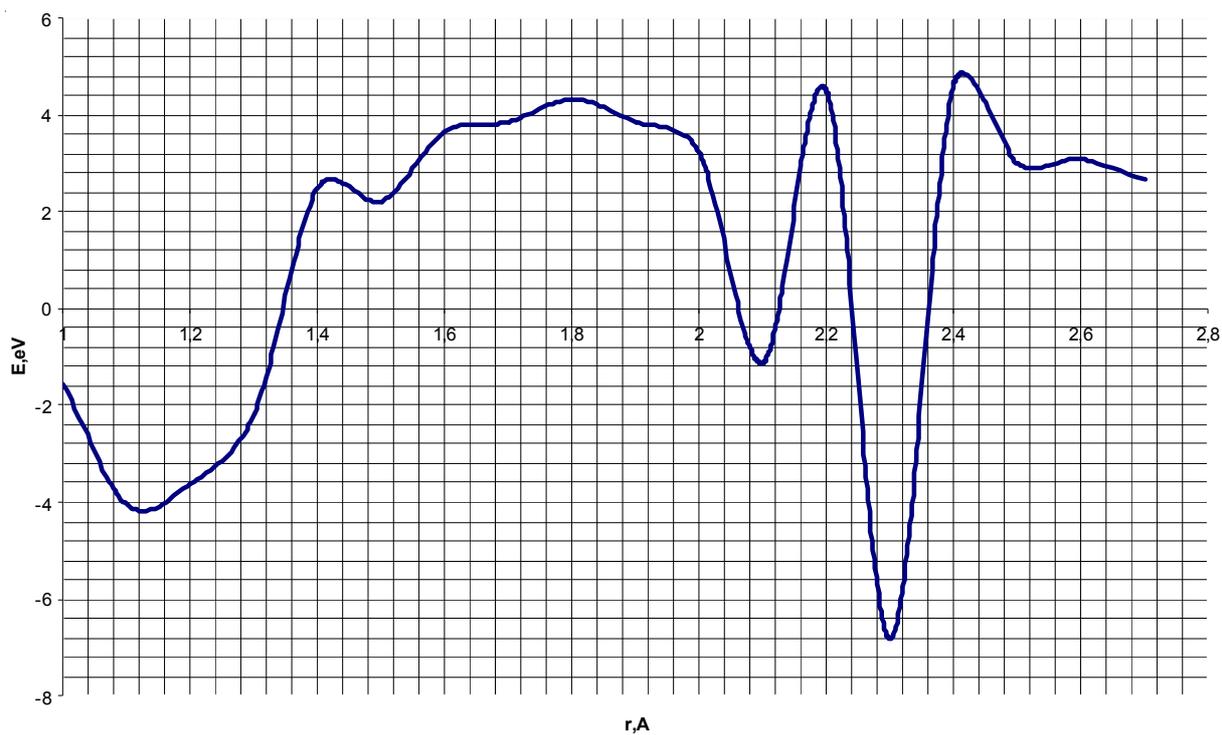


Рис. 3. Профиль потенциальной энергии процесса присоединения молекулы этилена к внешней поверхности нанотрубки через адсорбционный центр Н этилена с образованием связи С-Н

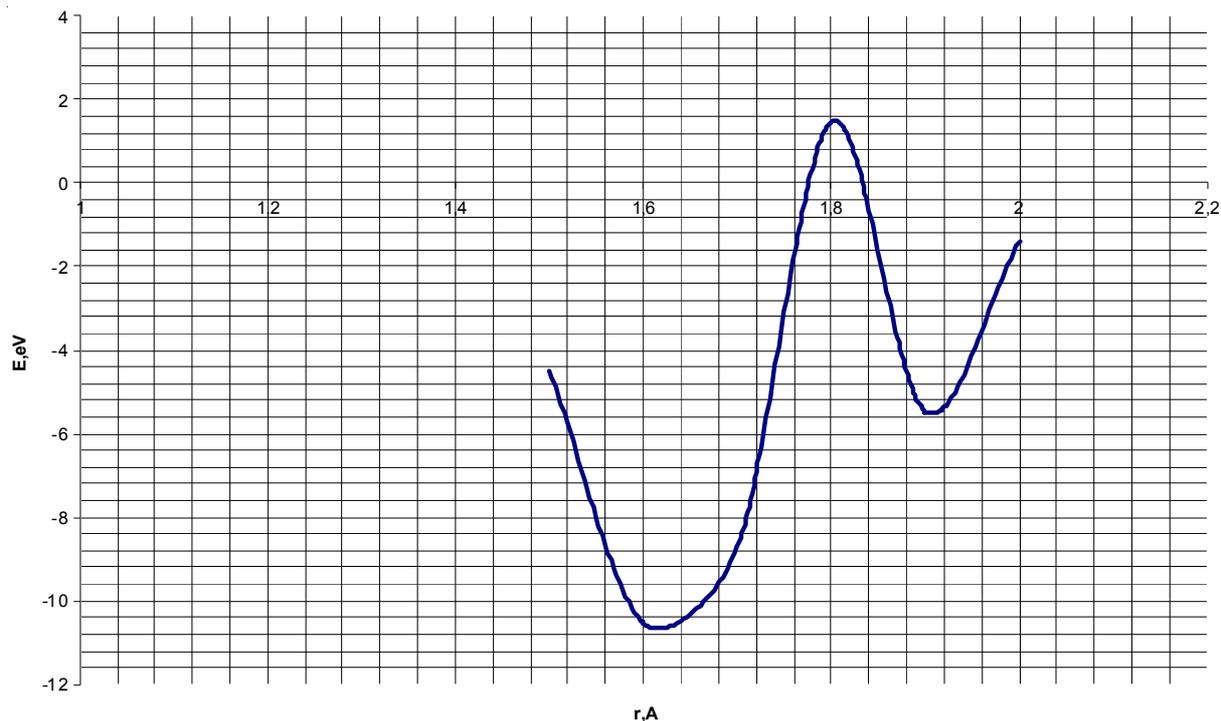


Рис. 3а. Профиль потенциальной энергии процесса присоединения молекулы этилена к внешней поверхности нанотрубки через адсорбционный центр С этилена с образованием связи С-С

Таким образом, выполненные исследования доказали возможность реализации адсорбционного взаимодействия углеродной нанотрубки с одним из наиболее распространенных полимеров – полиэтиленом, что позволяет предположить эффективность армирования данной полимерной матрицы углеродными нанотрубками малого диаметра.

2. Исследование механизма адсорбции мономерного звена полипропилена на поверхности углеродной нанотрубки типа (6, 6)

Была исследована возможность присоединения мономера пропилена ($\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$) к внешней поверхности однослойной углеродной нанотрубки типа (6, 6). Условия расчетов, особенности моделирования процесса взаимодействия и расчетная схема были аналогичны рассмотренным в п. 1. На рисунке 4 представлена модель взаимодействующих тубулена типа (6, 6) и мономера пропилена. Взаимодействие осуществляется через один из адсорбционных центров молекулы пропилена: а) через адсорбционный центр Н пропилена с образованием связи С-Н;

б) через адсорбционный центр С пропилена с образованием связи С-С.

Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы мономера полипропилена к поверхности углеродной нанотрубки (с шагом 0,1 Е). В результате оптимизированных на каждом шаге расчетов были построены нормированные профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции (рис. 5).

При анализе результатов оптимизации геометрии адсорбционного комплекса обнаружены нарушения структуры тубулена и молекулы мономера полипропилена для обоих случаев (а и б). Цилиндрическая симметрия трубки нарушается за счет удлинения связей С-С углеродного гексагона, на атом которого адсорбируется пропилен, на 0,55 % (изменяется от 1,4 до 1,4077 Е в случае а), на 4,25 % (изменяется от 1,4 до 1,4594 Е в случае б).

Анализ результатов показал, что для обоих вариантов взаимодействия (а – С-Н связь; б – С-С связь) адсорбция реализуется, что иллюстрируется наличием минимума на энергетических кривых (см. рис. 5). При этом значения $r_{\text{ад(а)}} = 2 \text{ Е}$, $E_{\text{ад(а)}} = -4,72 \text{ эВ}$ (рис. 3), $r_{\text{ад(б)}} = 1,6 \text{ Е}$, $E_{\text{ад(б)}} = -8,13 \text{ эВ}$ (рис. 5а).

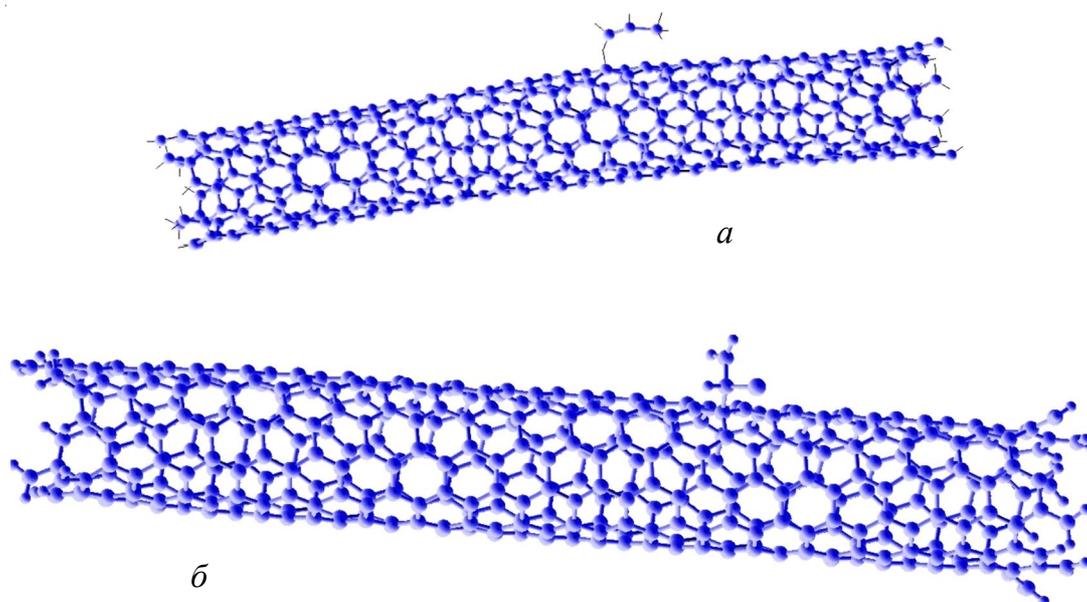


Рис. 4. Модель взаимодействующих мономера пропилена и углеродной нанотрубки (6, 6):

a – через адсорбционный центр Н пропилена с образованием связи С-Н;
б – через адсорбционный центр С пропилена с образованием связи С-С

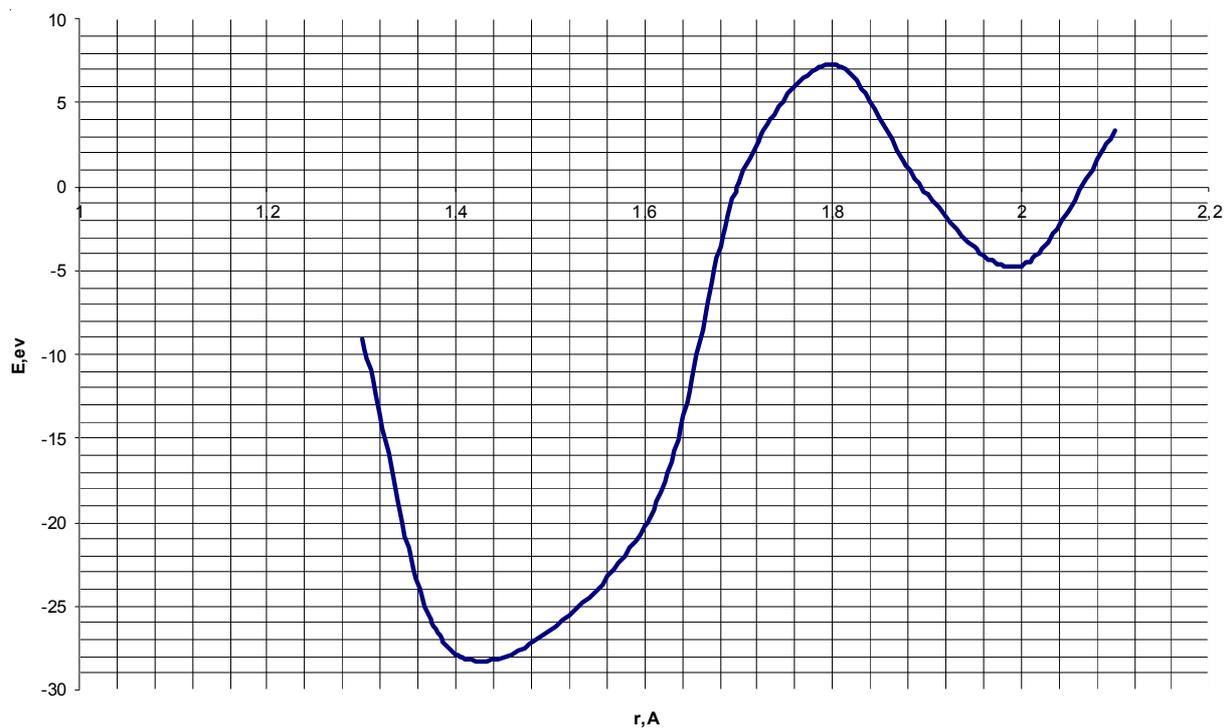


Рис. 5. Профиль потенциальной энергии процесса присоединения молекулы пропилена к внешней поверхности нанотрубки через адсорбционный центр Н пропилена с образованием связи С-Н

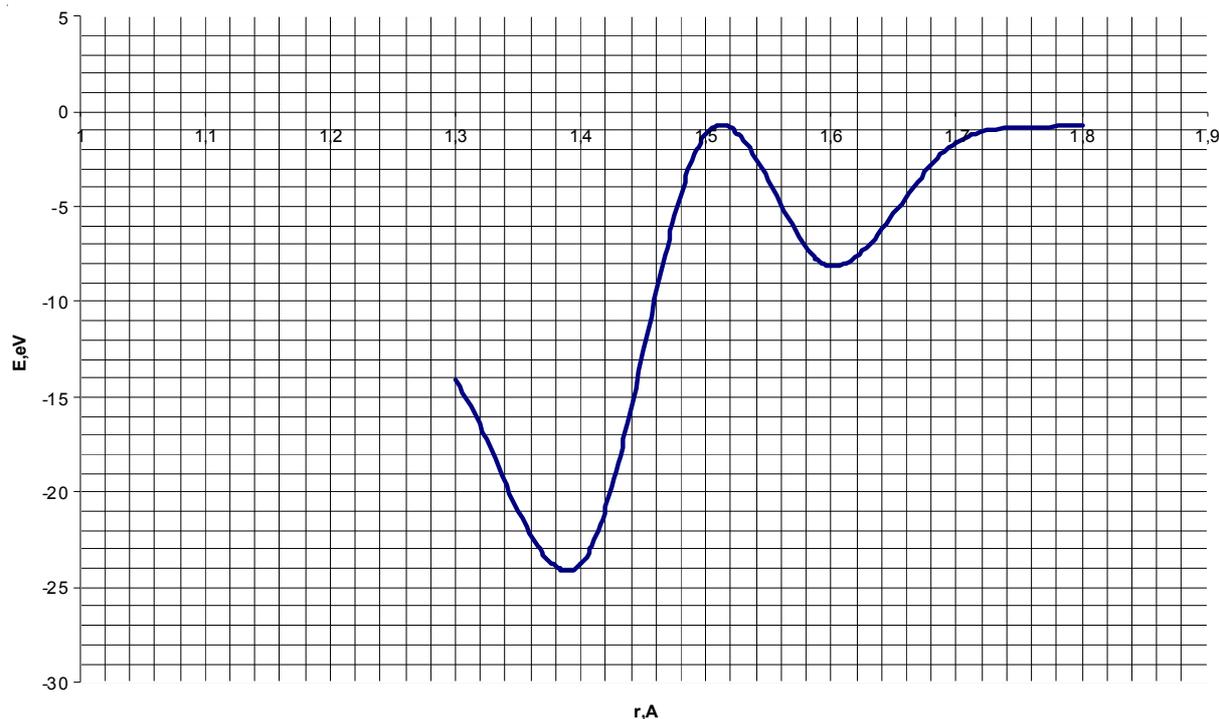


Рис. 5а. Профиль потенциальной энергии процесса присоединения молекулы пропилена к внешней поверхности нанотрубки через адсорбционный центр С пропилена с образованием связи С-С

Таким образом, выполненные исследования доказали возможность реализации адсорбционного взаимодействия углеродной нанотрубки с полипропиленом, что позволяет предположить возможность армирования данной полимерной матрицы углеродными нанотрубками.

Выводы

Исследована и доказана возможность адсорбции мономерных звеньев полиэтилена и полипропилена на внешней поверхности однослойных углеродных нанотруб малого диаметра. Определены основные энергетические характеристики процессов и особенности геометрической структуры образуемых адсорбционных комплексов.

Установлено, что полученные гибридные полимерные наноструктуры стабильны и значения энергии межмолекулярного взаимодействия довольно велики.

Выполненные теоретические исследования позволяют утверждать, что армирование полимерных матриц полиэтилена и полипропилена углеродными нанотрубками возможно и эффективно, что может обеспечить создание новых полимерных нанокомпозитных

материалов с новыми физико-химическими свойствами.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П328).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М., 2005. – 196 с.
2. Елецкий, А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 9.
3. Запороцкова, И. В. Борные нанотрубки: полуэмпирические исследования строения и некоторых физико-химических свойств / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова // Технология металлов. – 2009. – № 9. – С. 25–29.
4. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства [Текст] : [монография] / И. В. Запороцкова ; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.

5. Ивановский, А. Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества / А. Л. Ивановский. – Екатеринбург : УрОРАН, 1999.

6. Литинский, А. О. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в ге-

терогенных системах / А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69, № 1. – С. 189.

7. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION BETWEEN THE CERTAIN POLYMERS AND CARBON NANOTUBES

A.A. Krutoyarov, I.V. Zaporotskova, N.V. Krutoyarova

Continuing onward progress of causes to develop more and more new kinds of different materials. Thanks to its unique properties, carbon nanotubes are ideal reinforcing materials, including for polymeric materials. Carbon nanotubes in polymer matrices have a great influence on the electrical conductivity, viscosity, shear and other transport properties, being a hybrid nano-scale fillers and additives. We conducted a theoretical study of the interaction of nanotubes with a monomer of several major polymers. The study identified the most probable mechanisms of these processes and their basic characteristics.

Key words: *adsorption, carbon nanotubes, monomere, polyethylene, polypropylene, semiempirical methods.*