

Е.А. Лисенков<sup>1</sup>, Ю.П. Гомза<sup>1</sup>, В.В. Клепко<sup>1</sup>, Ю.А. Куницький<sup>2</sup>  
**Структура багатошарових карбонанотрубок та нанокompозитів  
на їх основі**

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна, E-mail: [calisenkov@mail.ru](mailto:calisenkov@mail.ru)  
<sup>2</sup>Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ-70, Україна

За допомогою методів рентгенівського розсіяння та математичного моделювання розраховані структурні параметри карбонанотрубок у вільному стані та диспергованих у полімерну матрицю.

**Ключові слова:** карбонанотрубки, нанокompозити, моделювання, структурні характеристики.

*Стаття постуила до редакції 22.01.2010; прийнята до друку 15.03.2010.*

## Вступ

Карбонові нанотрубки (КНТ) представляють значний інтерес для багатьох технологій [1]. Унікальні властивості КНТ залежать від їх структури та середовища, в якому вони знаходяться. Відстань між двома сусідніми шарами у багатошарових КНТ близька до міжшарової відстані в графіті (0,34 нм), тому найменший діаметр КНТ складає ~ 0,7 нм. Діаметр другого та наступних концентричних атомних шарів задається діаметром першого внутрішнього шару [2]. Одним з важливих факторів ефективного покращення властивостей полімеру є введення карбонанотрубок, які мають велику площу поверхні, що може сприяти кращій адгезії з полімерною матрицею [3]. Порівняно з традиційними полімерними композитами, що наповнені вуглецевими або скляними волокнами, полімерні нанокompозити, що наповнені КНТ легко готуються завдяки малому діаметру наповнювача [4]. Використання КНТ в якості наповнювача створює можливість для розробки нових багатофункціональних матеріалів з широким спектром практичних застосувань [5]. Зокрема, ключовим фактором для зміцнення полімеру є рівномірне розподілення КНТ у полімерній матриці. Для визначення розмірів КНТ та характеру агрегації фрагментів окремих нанотрубок або жмутів, що складаються з них, використовують метод малокутового розсіяння рентгенівських променів (МКРРП).

Мета роботи – модифікація методики визначення структурних параметрів КНТ, нанокompозитів на їх основі та дослідження зміни цих параметрів в залежності від умов отримання та при введенні їх у

полімерну матрицю.

## I. Об'єкти та методи дослідження

В якості зразків для дослідження були обрані КНТ та нанокompозити на основі поліетиленгліколю ( $M_w=1000$  виробництва компанії Aldrich). КНТ синтезували шляхом термічного розкладу етилена на наночастинках нікелю при атмосферному тиску на каталізаторах. Отримані у процесі синтезу КНТ, очищували від каталізатора кип'ятінням в концентрованій азотній кислоті [6]. Перед приготування нанокompозиту полімери зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2-6 годин при 80-100 °С при залишковому тиску 300 Па. Нанокompозити виготовлялись методом ультразвукового змішування в розплаві. Ширококутові дифрактограми отримувались на дифрактометрі ДРОН-2.0 в  $Cu_{K\alpha}$  випромінюванні. Оптична схема дифрактометра була модифікована для проведення зйомки «на просвіт» [7]. Така рентгенооптична схема є зручною для проведення необхідних процедур нормування розсіяння на однаковий розсіюючий об'єм зразка і на поглинання рентгенівських променів у зразку. Перераховані поправки в дифракційні дані, а також їх приведення до однакової інтенсивності первинного пучка, були проведені з використанням розрахункових процедур, описаних в [7]. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 2 до 40°. Криві МКРРП отримували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного анода, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і нікелевим фільтром

[7]. Зйомка проводилася в режимі багатократного крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 0,03 до 4,0°. Попередня обробка кривих МКРПП проводилася з використанням програми FFSAXS [8]. Розподіл за радіусами КНТ проводили за допомогою програмного розрахункового комплексу GNOM, теоретичні основи якої описані в [9].

## II. Модель жорстких стрижнів

Для визначення параметрів структури КНТ була запропонована модель, згідно якої розсіяння від нанотрубок представляється у вигляді розсіяння від

$$I_x(q, R, L) = G_x \exp\left(\frac{-(qR_{gx})^2}{3}\right) + \left(\frac{B_x}{q^{P_x}}\right) \left( \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{qR_{gx}}{\sqrt{6}}\right) \right]^{3P_x} \exp\left(\frac{(qR_{cox})^2}{3}\right) \right). \quad (2)$$

Коефіцієнт  $G_x$  при експоненті – коефіцієнт Гінґе, а розсіяння називається розсіянням Гінґе. Другий член цього закону – це розсіяння Порода. Множник  $\operatorname{erf}$ , що містить у собі функцію помилок, забезпечує згладжування області зміни режимів між режимами Порода та Гінґе. Для моделі жорстких стрижнів використовували параметри, розраховані за формулами:

$$G_2 = j(1-j)(\Delta r)^2 p R^2 L \quad (3)$$

$$G_1 = \frac{2G_2 R}{3L} \quad (4)$$

$$R_{g1} = R_{cox} = \frac{\sqrt{3}}{2} R \quad (5)$$

$$R_{g2} = \sqrt{\frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}} \quad (6)$$

$$P_2 = 1 \quad (7)$$

$$P_1 = 4 \quad (8)$$

$$B_1 = \frac{4G_2(L+R)}{R^3 L^2} \quad (9)$$

$$B_2 = \frac{pG_2}{L} \quad (10)$$

$$R_{co1} = 0 \quad (11),$$

де  $j$  – об’ємна доля КНТ в полімері,  $\Delta r$  – різниця густин полімерної матриці і наповнювача. 1-й рівень – це розсіяння Порода на гладких поверхнях, тому вибрано  $P_1 = 4$ . Коефіцієнт Порода  $B_1$  пропорціональний площі поверхні розділеної на одиницю об’єму,  $2j(R^{-1} + L^{-1})$ .  $R_{g2}$  – це радіус інерції стрижня.  $R_{g1}$  для моделі жорстких стрижнів вибраний таким чином, щоб значення радіуса лежало в області кросоверу (зміни режимів), приблизно  $q = 1/R$ .

В результаті моделювання реальних

жорстких стрижнів.

Математична форма спрощеної моделі жорстких стрижнів являє собою  $2^x$ -рівневу уніфіковану функцію розсіяння [10, 11]:

$$I(q, R, L) = I_1(q, R, L) + I_2(q, R, L) \quad (1)$$

Перший рівень розсіяння  $I_1(q)$  від структур малого розміру залежить переважно від радіуса  $R$  стрижня, другий рівень  $I_2(q)$  – від лінійних структур великого розміру та залежить від радіуса і довжини  $L$  стрижня. Інтенсивність  $I_x$  рівня  $X$  визначається за формулою:

експериментальних кривих МКРПП за допомогою моделі жорстких стрижнів спостерігалася відмінність між експериментальними даними та теорією. На цю відмінність впливають декілька факторів. Для підгонки кривої в області зміни режимів повинен враховуватися розподіл по діаметрам стрижнів. Якщо стержні агрегують, то об’єктами розсіяння по суті повинні бути стержні більшого діаметру. Спроби підігнати дані при більшому діаметрі стрижнів призводить до погіршення відповідності моделі експериментальним даним. Дану модель не можна підігнати так, щоб нахил  $P_2$  відповідав дійсному значенню 1,6. Відхилення  $P_2$  від 1 напевно є наслідком гнучкості стрижнів.

## III. Модель гнучких стрижнів

Найпростішим припущенням для пояснення невідповідності моделі жорстких стрижнів експериментальним даним є те, що стержні дійсно є гнучкими. Для моделювання гнучких ланцюгів було запропоновано модель, що ґрунтується на фрактальній упорядкованості малих стрижнеподібних сегментів з персистентною довжиною  $L_p$ . В цій моделі короткий стрижень довжиною  $L = L_p$  та радіусом  $R$  є основним «мономером» або гнучким сегментом (рис. 1). Ці стрижнеподібні сегменти утворюють великорозмірні структури і їх фрактальність добре корелює з масовим фракталом розмірністю  $D$ . Рівняння (1) та (2) в моделі жорстких стрижнів використовуються для введення форм-фактора стрижнеподібних сегментів з  $L = L_p$ .

Фрактальна кореляція жорстких сегментів може бути описана структурним фактором  $S(q)$  який був

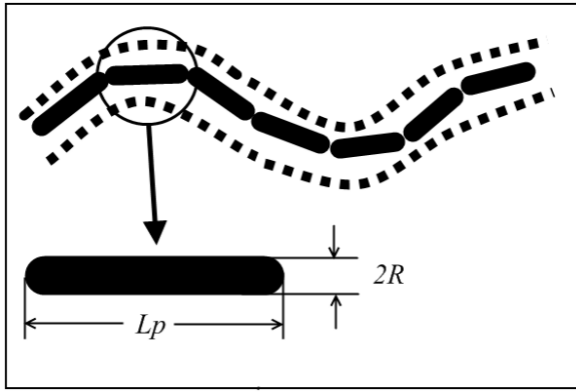


Рис. 1. Схематичне представлення КНТ у вигляді ланцюга жорстких стрижнів.

запропонований в роботі [12]:

$$S(q, D, x, L_p) = 1 + \frac{D \exp(\Gamma(D-1)) \sin(D-1) \tan^{-1}(qx)}{(qL_p)^D [1 + (qx)^{-2}]^{(D-1)/2}}, \quad (12)$$

де  $x$  – кореляційний параметр (у даному випадку він залежить від роздільної здатності приладу). Загальна функція розсіяння гнучких стрижнів  $I_{FR}$  визначається за формулою:

$$I_{FR} = S(q, D, x, L_p) [I_1(q, R, L_p) + I_2(q, R, L_p)], \quad (13)$$

де  $I_1$  та  $I_2$  визначаються з моделі жорстких стрижнів.

#### IV. Результати та їх обговорення

На рис. 2. зображена ширококутова дифрактограма досліджуваних КНТ. Джерелом

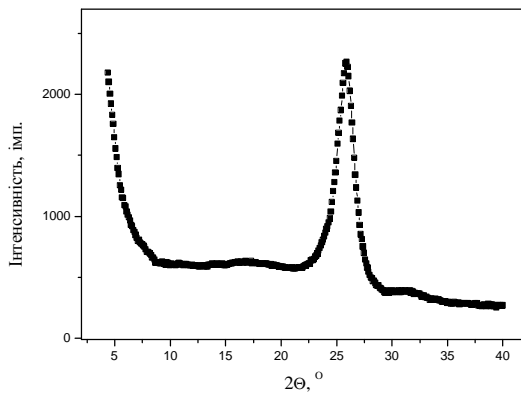


Рис. 2. Крива ширококутового розсіяння рентгенівських променів характерної КНТ.

дифузного компоненту розсіяння, що спадає від нульового до максимального реєстрованих кутів є частки розупорядкованого вуглецевого матеріалу, в якому відстані між суміжними графітоподібними шарами варіюються від одиниць до сотень нанометрів. Слід зазначити, що наявність максимуму розсіяння від графітоподібної структури є безперечним свідченням на користь багатошаровості

досліджуваних КНТ [13], оскільки у разі одношарових КНТ, відстань між графітоподібними шарами істотно зростає і внесок в криві ширококутового розсіяння вносить в основному періодичність просторового розподілу в поперечному напрямі в межах пучків одношарових КНТ.

Товщину стінок карбонатрубок розраховували за профілем дифракційного максимуму ширококутового рентгенівського розсіяння, використовуючи рівняння Шеррера [14]:

$$L = \frac{kI}{b \cos q_m}, \quad (14)$$

де  $b$  – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке, зазвичай, визначається як ширина максимуму на половині його висоти після попереднього вирахування фонового розсіяння;  $k$  – коефіцієнт, залежний від форми зони кореляції (якщо форма не відома, то  $k=0,9$ ) [14]. Параметри рівняння Шеррера приведені в таблиці. Для розрахунку кількості стінок в КНТ приймали відстань між шарами рівну 0,34 нм.

На рис. 3. показані ширококутові дифрактограми для нанокompозиту на основі ПЕГ. З рисунка видно,

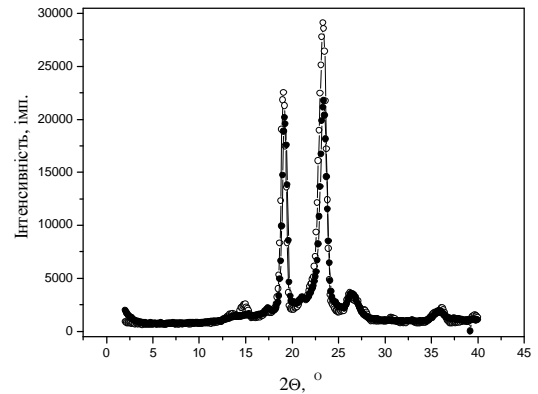


Рис. 3. Криві ширококутового розсіяння рентгенівських променів. Порожні кола – ненаповнений ПЕГ-1000, зафарбовані кола – ПЕГ-1000 наповнений 1,5 % КНТ.

що введення КНТ значно впливає на структуру ПЕГ-1000. Для оцінки ступеня кристалічності  $c_{cryst}$  досліджуваних зразків використовувалась формула [7]:

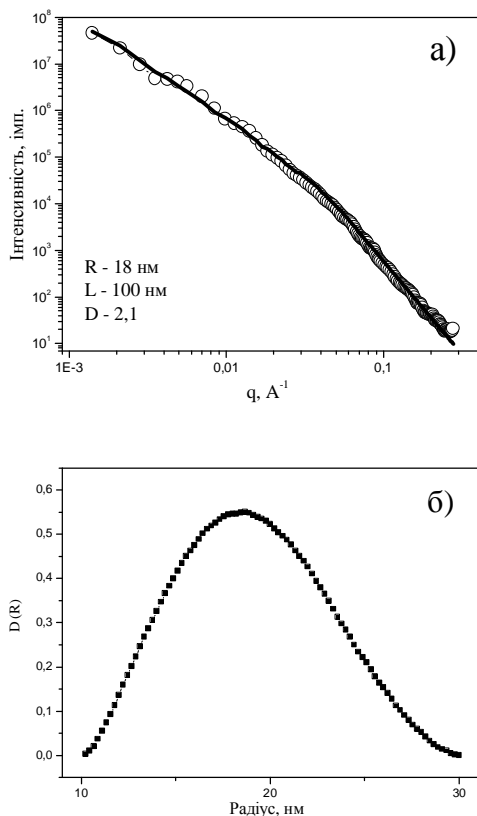
$$c_{cryst} = \frac{Q_{cryst}}{Q_{cryst} + Q_{am}}, \quad (15)$$

де  $Q_{cryst}$  – площа дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру аморфно-

Таблиця.

Характерні параметри рівняння Шеррера

Назва	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d, \text{нм}$	$\beta, \text{рад}$	$L, \text{нм}$	$n$
КНТ	26	1,7313	0,34	0,02988	<b>4,76</b>	<b>14</b>



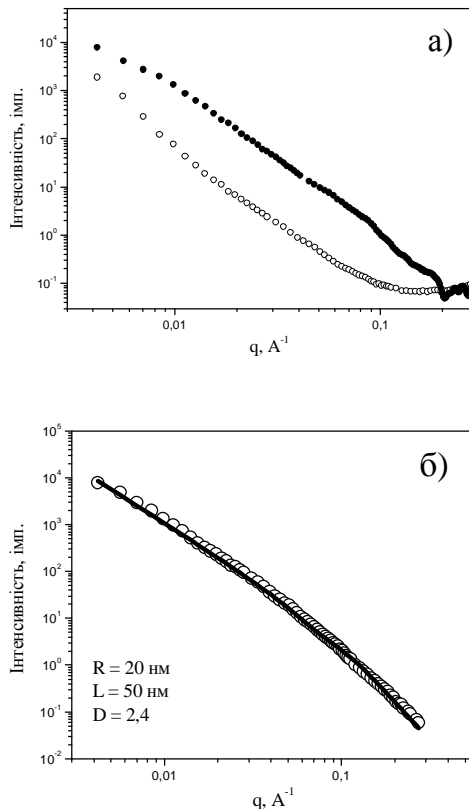
**Рис. 4.** Крива малокутового розсіяння рентгенівських променів досліджуваними КНТ, описана за допомогою моделі гнучких стрижнів (а). Пустими колами позначені експериментальні дані, суцільною лінією – модель; розподіл за радіусами КНТ (б).

кристалічного полімеру,  $(Q_{cryst} + Q_{am})$  – загальна площа дифракційного максимуму.

Ступінь кристалічності зменшується з 82% для чистого ПЕГ до 65,2% для наповненого. Для визначення структурних параметрів КНТ використовувалась модель гнучких стрижнів. На рис. 4, а зображена крива МКРРП характеристик КНТ. Провівши моделювання кривої МКРР (рис. 4, а) за допомогою моделі гнучких стрижнів були визначені наступні параметри: середній радіус КНТ становить ~ 18 nm; персистентна довжина, яка є характеристикою гнучкості КНТ становить 100 nm; фрактальна розмірність (масовий фрактал), що характеризує заповнення простору досліджуваного об'єкта, становить 2,1.

За допомогою програми GNOM [9] була отримана крива розподілу за радіусами різних КНТ (рис. 4, б), отриманих за нашою технологією. Даний розподіл повністю корелює з даними, отриманими за допомогою моделювання. З рис. 4 б видно, що радіуси більшості КНТ варіюють в межах від 15 до 25 nm.

На рис. 5, а зображені криві МКРР чистого ПЕГ та нанокompозиту ПЕГ-КНТ. Видно, що з додаванням наповнювача до ПЕГ крива розсіяння



**Рис. 5.** Криві МКРР чистого ПЕГ та нанокompозиту ПЕГ-КНТ (а). Пусті кола – ненаповнений ПЕГ-1000, зафарбовані кола – ПЕГ-1000 наповнений 1,5 % КНТ; Крива МКРР нанокompозиту КНТ, описана за допомогою моделі гнучких стрижнів (б). Пустими колами позначені експериментальні дані, суцільною лінією – модель.

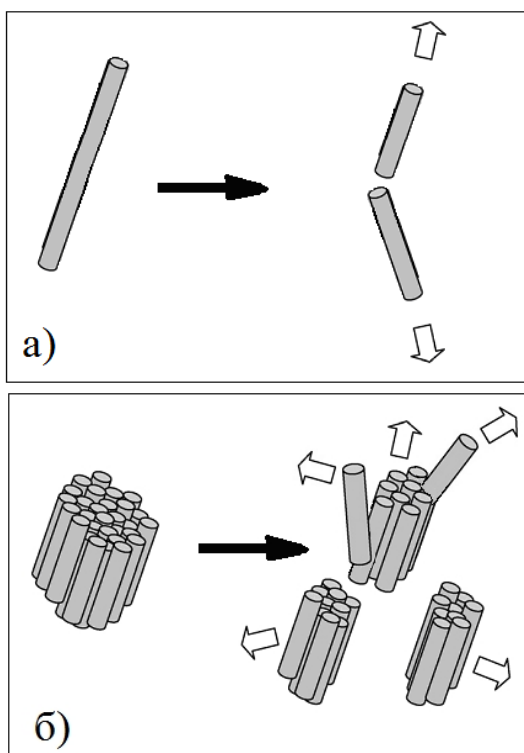
останнього істотно змінюється. Такий вид профілю кривих МКРР аналогічний тому, що спостерігався для даних по малокутовому розсіянню нейтронів [15], де показана хороша відповідність експериментальних кривих з модельними, розрахованими з використанням двох наборів значень радіусів поперечного перетину гнучких полідисперсних циліндрів – 14-16 nm і 125-130 nm, відповідно.

Інтенсивність розсіяння нанокompозиту більш ніж на порядок вища за інтенсивність розсіяння ненаповненого ПЕГ-1000. Це дає можливість отримати профіль розсіяння КНТ, вирахувавши з розсіяння нанокompозиту розсіяння полімерної матриці. Результуючий профіль розсіяння КНТ, які дисперговані в матрицю ПЕГ, зображено на рис. 5, б. Параметри КНТ, що знаходяться в полімерній матриці, значно відрізняються від параметрів нанотрубок у вільному стані. Персистентна довжина зменшується вдвічі, а фрактальна розмірність збільшується.

Зменшення персистентної довжини гнучкої КНТ свідчить про зростання гнучкості КНТ. Цей факт можна пояснити руйнуванням КНТ під дією

Рис.4

Рис.5



**Рис. 6.** Схематичне зображення руйнування КНТ в результаті дії ультразвукових хвиль: а) перелом однієї нанотрубки; б) руйнування агрегата з нанотрубок.

ультразвукових хвиль під час диспергування. Гнучкість КНТ, диспергованих у полімерну матрицю може зростати завдяки двом процесам: переломам довгих нанотрубок, що приводять до утворення фрагментів КНТ, довжина яких, приблизно дорівнює персистентній довжині (рис. 6, а) або руйнуванням [16] жмутів КНТ (рис. 6, б).

## Висновки

1. З використанням моделі гнучких стрижнів реалізовано метод визначення структурних параметрів КНТ у вільному стані та диспергованих у полімерну матрицю.

2. За допомогою методів ширококутового та малокутового рентгенівського розсіяння була досліджена структура карбонанотрубок та нанокompозитів на їх основі. Показано, що синтезовані карбонанотрубки є багатошаровими, радіуси КНТ знаходяться в межах 15-25 нм. Залежно від умов отримання КНТ агрегують в щільні або більш рихлі жмути з розмірами порядку кількох сотень нанометрів.

3. Введення нанотрубок у ПЕГ призводить до зменшення його ступені кристалічності. При диспергуванні КНТ у полімерну матрицю їх гнучкість зростає. Цей ефект пов'язаний з руйнуванням жмутів нанотрубок під дією ультразвукових хвиль.

- [1] R.H. Vaughan, A.A. Zakhidov, W.A. Heer. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source // *Science*, **297**, p. 787 (2002).
- [2] Э.Г. Раков. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии*, **69** (1), с. 41 (2000).
- [3] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // *Appl. Phys. Lett.*, **76**, p. 2868 (2000).
- [4] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbensen, J.M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature*, **381**, p. 678 (1996).
- [5] O. Lourie, D.M. Cox, H.D. Wagner. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.*, **81**, p. 1638 (1998).
- [6] J. Lefebvre, R. Antonov and A.T. Johnson. STM Morphology Study of Ropes of Single-Wall Carbon Nanotubes // *Phys. A.*, **67** (1), p. 71 (1998).
- [7] Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*. Наукова думка, К. 296 с. (1982).
- [8] C.G. Vonk. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. Geleen, DSM. 83 p. (1974).
- [9] D.I. Svergun. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria // *J. Appl. Cryst.*, **25**, p. 495 (1992).
- [10] G. Beaucage, D.W. Schaefer. Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach // *J. Non-Cryst Solids.*, **172**, p. 797 (1994).
- [11] G. Beaucage. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering // *J. Appl. Cryst.*, **28** (6), p. 717 (1995).
- [12] J. Teixeira. Small-angle scattering by fractal systems // *J. Appl. Cryst.*, **21** (6) p. 781 (1988).
- [13] M.C. García-Gutiérrez, A. Nogales, J.J. Hernández, D.R. Rueda, T.A. Ezquerro. X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites // *Opt. Pura Apl.*, **40** (2), p. 195 (2007).
- [14] А. Гинье, *Рентгенография кристаллов. Теория и практика*. Физматгиз, М. 604 с. (1961).

- [15] D. Sen, K. Dasgupta, J. Bahadur, S. Mazumder, D. Sathiyamoorthy, Morphology of carbon nanotubes prepared via chemical vapour deposition technique using acetylene: A small angle neutron scattering investigation // *J. Phys*, **71** (5), p. 971 (2008).
- [16] H. Sato, M. Sano, Characteristics of ultrasonic dispersion of carbon nanotubes aided by antifoam // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **322**, p. 103 (2008).

Е.А. Lysenkov<sup>1</sup>, Yu.P. Gomza<sup>1</sup>, V.V. Klepko<sup>1</sup>, Yu.A. Kunitskiy<sup>2</sup>

## **Structure of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanocomposites, Based on Them**

<sup>1</sup>*Institute of Macromolecular chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine, E-mail: [elisenkov@mail.ru](mailto:elisenkov@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Science Technical Center of NAS of Ukraine*

The structural parameters of carbon nanotubes in the free state and dispersed in a polymeric matrix were expected by the methods of x-ray diffraction and mathematical modeling.