

УДК: 691.175+546.26:544.18

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Ю.І. Семенцов^{1,2}, Хао Тан¹, Донгсін Ван¹, Є.М. Дем'яненко², М.І. Терещук², К.О. Іваненко^{1,3},
О.М. Ігнатенко², С.М. Махно^{1,2}, Н.В. Сігарьова², С.В. Журавський², Ю.В. Гребельна¹,
О.А. Чернюк², М.Т. Картель²

Системи поліетилен і поліпропілен - нанонаповнювачі ВНТ: квантово-хімічне моделювання та експериментальні характеристики

¹Нінбо Китайсько-український інститут промислових технологій нових матеріалів, район Чженхай, Нінбо, Китай

²Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, microft2@ukr.net

³Інститут хімії високомолекулярних НАН України, Київ, Україна

Метою роботи було експериментально та методами квантової хімії дослідити взаємодію графеноподібних нанокластерів з фрагментами полімерів тієї ж природи, але дещо іншої будови, на прикладі поліетилену (ПЕ) та поліпропілену (ПП). Експериментально показано, що армування ПЕ і ПП вуглецевими нанотрубками (ВНТ) шляхом перемішування в розплаві, попередньо розподіленими зі стабільної водної дисперсії на поверхні полімерного порошку, призводить до зміни структурно-механічних і термодинамічних характеристик. Змінюється ступінь кристалічності, розмір області когерентного розсіювання (ОКР), зростає напруження руйнування, деформація руйнування, змінюються термодинамічні характеристики, причому такі зміни характеристик для системи ПП-ВНТ переважають у порівнянні з системою ПЕ-ВНТ.

Розраховано енергію взаємодії графеноподібних фрагментів з олігомерами ПЕ та ПП. Встановлено, що енергія взаємодії графеноподібного нанокластера з поліпропіленовим олігомером є більшою, порівняно з поліетиленовим, що узгоджується з експериментальними даними щодо температур плавлення чистих полімерів та полімерних композитів з нанотрубками. Полімер з поверхнею нановуглецевого фрагмента утворює міжмолекулярний комплекс, який не є ковалентно зв'язаним, а утримується міжмолекулярними дисперсійними силами.

Ключові слова: наноккомпозит, вуглецева нанотрубка, поліетилен, поліпропілен, метод теорії функціоналу густини, дисперсійні сили взаємодії.

Подано до редакції 24.07.2024; прийнято до друку 25.11.2024.

Вступ

Композиційні матеріали є найбільш адаптивними та передовими інженерними матеріалами сучасного світу [1]. В даний час наукове співтовариство звертає все більше уваги на полімерні наноккомпозити через їх різноманітне застосування в повсякденному житті і розглядає їх як альтернативу звичайним композитам. Завдяки наявності нанорозмірних складових наноккомпозити мають велику площу поверхні, доступну для передачі напруги, порівняно зі

звичайними мікрокомпозитами. Тому наноккомпозити демонструють нові та покращені властивості порівняно з чистими полімерами або їхніми традиційними композитами [2–4]. До них належать покращені механічні, термічні, бар'єрні, вогнезахисні та електричні властивості [2–5]. Фізико-механічні характеристики (міцність, повзучість, в'язкість та ін.) є одними з найважливіших характеристик матеріалу, що визначають його експлуатаційні властивості незалежно від функціонального призначення. Завдяки поєднанню механічних, теплових і електрофізичних

властивостей, притаманних вуглецевим нанотрубкам (ВНТ), відбувається постійне розширення спектру не тільки їх застосування, але й можливостей використання для фундаментальних досліджень. Комплекс фізичних властивостей нанотрбок робить їх ідеальними наповнювачами для полімерних композиційних матеріалів [6–15]. Сьогодні можна значно підвищити теплопровідність матриць і отримати електропровідні полімери з низькою концентрацією ВНТ. Такі матеріали використовуються для створення провідних елементів, електродів акумуляторів, датчиків, захисних екранів, антистатичних та антикорозійних покриттів тощо. При цьому механічні властивості, а саме: середній модуль пружності ВНТ більше 1,8 ТПа (вимірний 1,3 ТПа) [16], міцність на розрив 63 ГПа [17], що ставить їх в один ряд з найбільш перспективними армуючими наповнювачами при створенні композиційних матеріалів з підвищеними механічними характеристиками. Проте схильність ВНТ до утворення агломератів під дією сил ван дер Ваальса (0,5 еВ/нм) є обмежуючим фактором у реалізації потенціалу цих матеріалів [6, 9–15]. Для ефективного використання ВНТ важливо забезпечити високу однорідність їх розподілу в полімерній матриці, чому присвячені роботи багатьох дослідників [6–10]. Потенціал полімерів, наповнених ВНТ, значно вищий, оскільки вони мають вищі механічні характеристики, ніж ненаповнений матеріал.

Результати дослідження властивостей нанокompозитів ВНТ-полімер показали, що використання нанотрбок для наповнення полімерних матриць різних видів суттєво змінює їх фізичні властивості щодо вихідних полімерів. Однак, вплив ВНТ на властивості одержаних нанокompозитів на молекулярному рівні остаточно не з'ясовано. На сьогодні взаємодію і властивості композитів органічних полімерів з нанотрубками успішно досліджують методами комп'ютерного моделювання [18–22]. Тому, метою даної роботи було розглянути закономірності впливу вуглецевих нанотрбок на електричні та механічні характеристики композиційного матеріалу на основі полімерів: ПЕ, ПП експериментально та дослідити взаємодію ВНТ із олігомерами невеликого розміру на прикладі поліетилену і поліпропілену методами квантової хімії.

I. Матеріали та методи

Для підготовки зразків полімерних нанокompозитів до випробувань обрано ПЕ та ПП низької густини як матриці та багатошарові ВНТ як наповнювачі. Багатошарові вуглецеві нанотрбки (рис. 1) (ТУ У 24.1 -03291669- 009:2009 (ІХП НАН України)) синтезовано методом хімічного осадження з газової фази в обертовому реакторі. Характеристики отриманих ВНТ були: середній діаметр – від 10 до 20 нм; питома поверхня (визначена через адсорбцію Ar) – від 200 до 400 м²/г; насипна густина – від 20 до 40 г/дм³ [23].

ВНТ, синтезовані CVD-методом, отримують у вигляді агломератів. Деагломерацію ВНТ проводили в установці, що працює на одночасному використанні деформації зсуву та кавітаційного перемішування, потужністю 4–7 кВт у водному середовищі. У систему заливали 10 л води і додавали 124 г вихідних ВНТ, тобто близько 100 г очищених ВНТ. Обробку проводили протягом 4 хвилин. Після цього ВНТ очищали традиційним способом – розчином фтористоводневої кислоти. Після очищення ВНТ промивали до рН 6–7. Суміш порошоків ПЕ або ПП з водною суспензією ВНТ сушили у роторному випарнику. Поліпропіленові або поліетиленові композити з ВНТ отримували у вигляді гранул змішуванням у двошнековому екструдері, з якого також виготовляли зразки у вигляді плівок і об'ємних циліндрів. Концентрація нанотрбок становила від 0,05 до 5,0 % мас. [24]. Рентгеноструктурні дослідження проводили на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М з випромінюванням $\lambda_{Co}=0,17902$ нм. Середній розмір кристалітів (D) розраховується за формулою Шерера [25]. Для визначення структурних характеристик ВНТ використовували також трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ) (JEM-100 CXII). Дослідження поверхні вихідного ПЕ та нанокompозитного ПЕ-ВНТ проводили за допомогою атомно-силового мікроскопа Nano Scope IIIa (Veeco Corp.). Отримані дані обробляли за допомогою програмного забезпечення GWIDDION. Структурно-фазові перетворення, а також процеси, пов'язані з деструкцією полімерних композитів на повітрі, досліджували за допомогою диференційного термогравіметричного аналізу (ДТА, ДТГ), дериватограф Q 1500 D. Випробування на стискання або розтяг полімерних матеріалів та їх композитів проводили за допомогою розривної

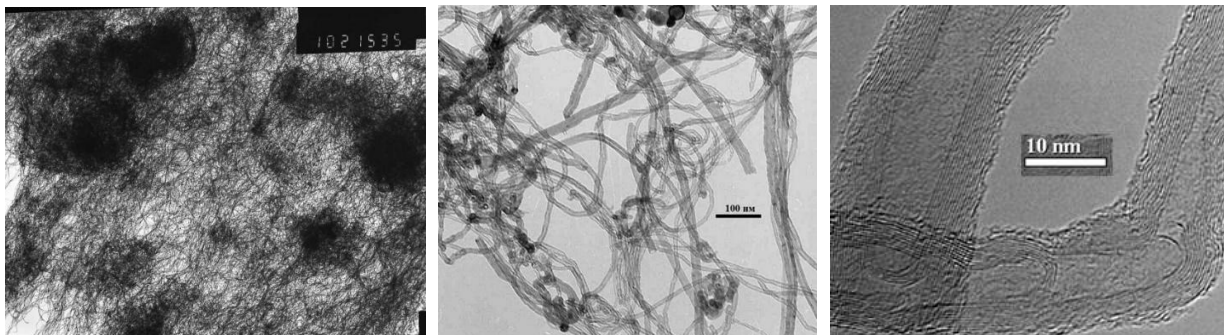


Рис. 1. ТЕМ зображення багатошарових ВНТ, отриманих на каталізаторі Fe-Al-Mo-O.

машина 2167-P50 з автоматичним записом діаграми деформації на ПК. Вимірювання проводили при швидкості навантаження 5 мм/хв. Вимірювання електропровідності проводили двоконтактним методом на низьких частотах за допомогою вимірювача імітансу E7-14 за кімнатної температури [26].

II. Об'єкти та методи розрахунку

За допомогою програми GAMESS (США) [27] в рамках теорії функціоналу густини (DFT) з функціоналом B3LYP [28, 29] та базисним набором 6-31G(d,p) було проведено моделювання міжмолекулярних комплексів фрагменту зовнішньої поверхні багаточарової ВНТ з олігомерами. Олігомери містять одну, дві і три елементарні ланки, які будемо називати мономерами, димерами і тримерами поліетилену і поліпропілену. Для врахування дисперсійних ефектів зв'язування [30, 31], які виникають при утворенні нековалентних міжмолекулярних комплексів, у розрахунках енергії міжмолекулярної взаємодії враховували дисперсійну поправку Грімме D3 [32, 33]. Вибір методу B3LYP-D3 D-DFT можна пояснити тим, що він не займає багато часу, порівняно з обчисленнями з використанням функціоналів B97D або wB97XD. Крім того, згідно з [34], усі три методи дають порівняльні результати щодо геометричних параметрів та енергії зв'язку для об'єктів, подібних до наших. Для спрощення розрахунків олігомери як елементарні одиниці ПЕ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n і ПП ($-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$)_n, де n = 1, 2, 3, були представлені відповідними насиченими вуглеводнями, а саме етаном, н-бутаном і н-гексаном (для ПЕ) і пропаном, 2-метилпентаном і 2,4-метилгептаном (для ПП). Відзначимо, що при створенні нанокомпозитів на основі ПЕ і ПП використовували багаточарові ВНТ із зовнішнім діаметром від 10 до 20 нм. При моделюванні поперечного перерізу нанотрубки діаметром 20 нм, виявилось, що при взаємодії фрагментів невеликого розміру, наприклад менше 1 нм (тримери) обраних полімерів, зовнішня поверхня нанотрубки виглядає майже без позитивної кривизни циліндра. Це дозволяє розглядати взаємодію малорозмірних олігомерів цих полімерів із зовнішньою поверхнею ВНТ як міжмолекулярні комплекси олігомерів вибраних

полімерів із графеноподібною площиною.

Тому, як модель зовнішньої поверхні ВНТ, була обрана графеноподібна площина з 40 атомів вуглецю, як це було зроблено в [18]. У цьому випадку відстань між найвіддаленішими атомами вуглецю в цьому графеноподібному кластері становить 1,2 нм. Щоб вирівняти некомпенсовані валентності та зберегти sp²-гібридизацію атомів вуглецю, до периферійних атомів було додано 16 атомів водню, по одному на кожен атом вуглецю (див. рис. 2(a)). З метою врахування розмірного впливу поверхні моделі фрагмента нанотрубки на енергію взаємодії, окрім описаних вище, використовувалися дві більші моделі загальної формули C₅₄H₁₈ та C₉₆H₂₄ (рис. 2(б) і рис. 2(в)).

Рівноважні просторові структури молекул реагентів і продуктів реакції знаходили шляхом мінімізації норми градієнта до 0,0001 Хартрі. Стаціонарні мінімуми потужності відносних структур підтверджуються відсутністю від'ємних власних значень матриць Гессе (матриць силових констант) [35].

III. Результати розрахунків та їх обговорення

Дослідження взаємодії між олігомерами поліетилену та поліпропілену. Відомо [36–38], що для термопластичних полімерів енергія міжмолекулярного зв'язку між їх структурними одиницями корелює з температурою плавлення відповідної речовини. При дослідженні міжмолекулярних взаємодій фрагментів полімерів із зовнішньою поверхнею вуглецевих нанотрубок, величини енергії міжмолекулярної взаємодії оцінювали для фрагментів полімерів різного розміру для поліетилену (рис. 3 а–в) та поліпропілену (рис. 3 г–е) (табл. 1).

На рис. 3 показані найімовірніші міжмолекулярні комплекси, повні енергії яких були мінімальними. Крім того, ми показали, що незалежно від розміру фрагмента полімерів поліетилену та поліпропілену (табл. 2) середня відстань між атомами вуглецю становить близько 0,390 нм, що свідчить про відсутність хімічного зв'язку між різними олігомерами [37].

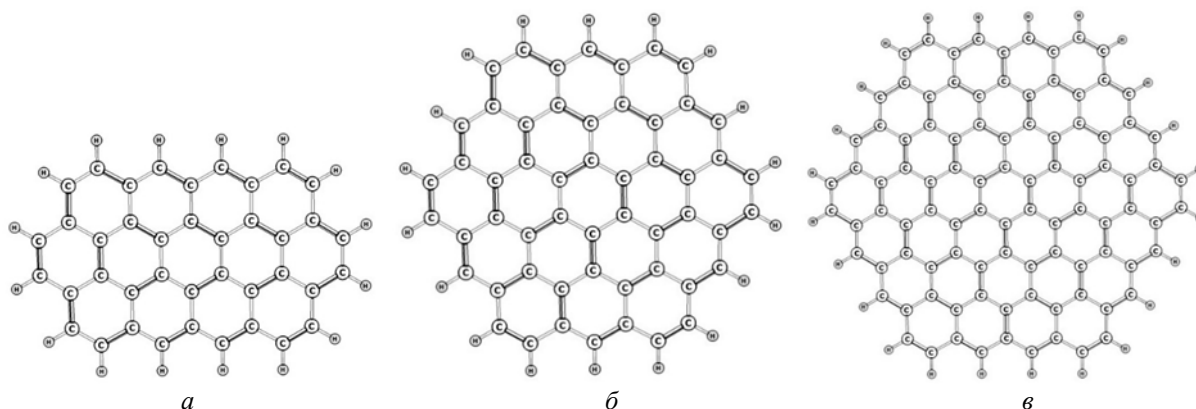


Рис.2. Моделі фрагмента зовнішньої поверхні ВНТ загального складу: (а) C₄₀H₁₆; (б) C₅₄H₁₈; (в) C₉₆H₂₄.

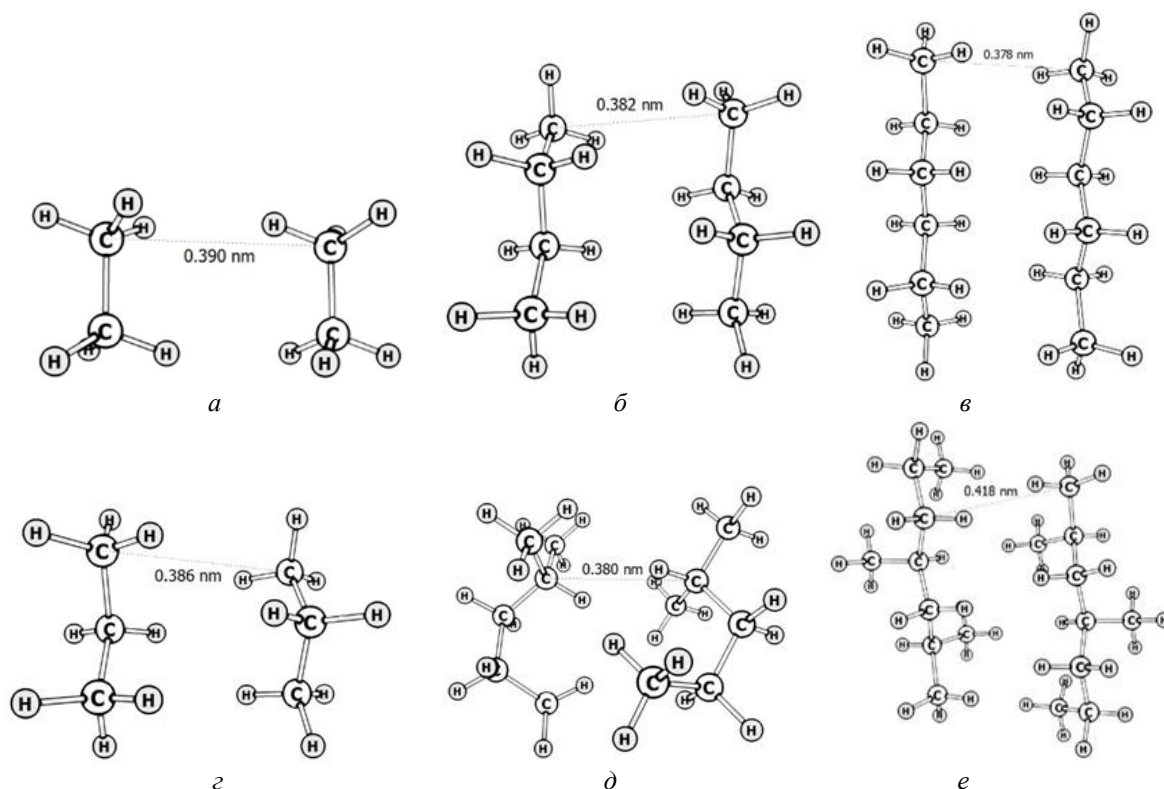


Рис. 3. Найімовірніші міжмолекулярні комплекси поліетиленових олігомерів (а–в) та поліпропілену (г–е).

Таблиця 1.

Значення енергії міжмолекулярного зв'язку для ненаповнених полімерів та наноккомпозитів (кДж/моль)

Кількість ланок в олігомері	Ненаповнені полімери		Наноккомпозити					
	Поліетилен	Поліпропілен	Поліетилен			Поліпропілен		
			C ₄₀ H ₁₆	C ₅₄ H ₁₈	C ₉₆ H ₂₄	C ₄₀ H ₁₆	C ₅₄ H ₁₈	C ₉₆ H ₂₄
1	-8.0	-14.4	-31.5	-30.0	-33.0	-41.3	-45.1	-46.3
2	-20.3	-26.0	-54.6	-56.4	-57.4	-66.4	-69.3	-71.0
3	-33.0	-40.6	-80.5	-80.6	-81.3	-87.6	-89.2	-92.1

Таблиця 2.

Значення міжмолекулярних відстаней для ненаповнених полімерів та наноккомпозитів (нм).

Кількість ланок в олігомері	Ненаповнені полімери		Наноккомпозити					
	Поліетилен	Поліпропілен	Поліетилен			Поліпропілен		
			C ₄₀ H ₁₆	C ₅₄ H ₁₈	C ₉₆ H ₂₄	C ₄₀ H ₁₆	C ₅₄ H ₁₈	C ₉₆ H ₂₄
1	0.390	0.386	0.329	0.346	0.329	0.344	0.344	0.339
2	0.382	0.380	0.345	0.343	0.342	0.339	0.340	0.343
3	0.378	0.418	0.342	0.339	0.341	0.344	0.349	0.342

Результати аналізу розрахунків (див. табл. 1) показують, що енергії взаємодії двох однакових мономерів становлять -8,0 кДж/моль та -14,4 кДж/моль відповідно для ПЕ та ПП. Зі збільшенням розміру олігомерних ланок до двох (n = 2) для кожного з полімерів енергія їх взаємодії також зростає майже вдвічі і становить -20,3 і -25,9 кДж/моль відповідно. При подальшому збільшенні розміру досліджуваних олігомерів (n = 3) зростає і енергія міжмолекулярної взаємодії: -32,9 кДж/моль для ПЕ та -40,6 кДж/моль для ПП. У цьому випадку для лінійного ланцюга поліетилену збільшення довжини фрагментів, що взаємодіють між собою, призводить до монотонного зменшення відстані між олігомерами (0,390, 0,382, 0,378 нм). Це також узгоджується з величиною енергією взаємодії

на кількість елементарних ланок полімеру. Зокрема, для комплексу, що складається з двох подвійних полімерних ланок, ця величина розраховується таким чином: необхідно -20,3 кДж/моль розділити на два, отримаємо значення -10,2 кДж/моль, що на 2 кДж/моль менше аналогічного значення для комплексу подвійних мономерних частин ПЕ (-8,0 кДж/моль). Для комплексу, що складається з двох тримерів (рис. 3(в)), це значення ще більше і ділиться на три (-33,0/3 = -11,0 кДж/моль).

Для ПП подібної тенденції зміни відстані не спостерігається. Енергія міжмолекулярної взаємодії на одну елементарну ланку ПП не зростає зі збільшенням кількості елементарних ланок: порівняно з комплексом, що складається з мономерів ПП і має значення енергії міжмолекулярної взаємодії

–14,4 кДж/моль. Для ланки, що складається з двох елементарних одиниць, це значення складає $-25,9/2 = -13,0$ кДж/моль, а для тримірного фрагмента ПП $-40,6/3 = -13,5$ кДж/моль, відповідно. Це можна пояснити тим, що ПП має складнішу структуру (наявність метильної групи в кожному елементарному ланцюзі), порівняно з ПЕ. Так, зі збільшенням кількості елементарних ланок в олігомері ПП енергія на одиницю ПП істотно не відрізняється; вона дорівнює не більше 3 кДж/моль. Тому для дослідження міжмолекулярної взаємодії між окремими групами полімерних ланок достатньо використовувати олігомери, що складаються з двох-трьох елементарних ланок.

Отже, на основі аналізу результатів розрахунку можна стверджувати, що незалежно від розміру фрагментів цих полімерів, при порівнянні значень міжмолекулярної енергії з однаковою кількістю елементарних ланок цих двох полімерів, видно, що фрагменти ПП зв'язані міцніше, ніж ПЕ, а це означає, що для роз'єднання зв'язків ПП, які з'єднані нековалентними зв'язками, потрібно більше енергії, ніж для ПЕ. Отримані результати розрахунків узгоджуються з експериментальними даними щодо температури плавлення полімерів, оскільки температура плавлення ПЕ становить $120^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C}$, а для ПП це значення вище, від 130°C до 170°C (в залежності від марки полімеру) [39, 40]).

Взаємодія фрагментів вуглецевої нанотрубки з олігомерами поліетилену. У зв'язку з вибором графеноподібної площини як фрагмента зовнішньої поверхні ВНТ, що взаємодіє з олігомерами ПЕ, вкрай важливим є підтвердження достовірності розрахованих значень енергії міжмолекулярної взаємодії. Тому було змодельовано міжмолекулярні комплекси з різною кількістю полімерних ланок (1, 2, 3) та графеноподібні площини різного розміру ($\text{C}_{40}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ та $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$) (рис. 4).

Для комплексів, де фрагмент зовнішньої поверхні ВНТ має найменший графеновий кластер $\text{C}_{40}\text{H}_{16}$, міжмолекулярна відстань між фрагментом полімерів

та графеноподібною площиною дещо збільшується від 0,329 до 0,345 нм зі збільшенням розміру фрагмента полімерів від мономера до димера, а для тримера це значення дещо знижується до 0,342 нм. Енергія міжмолекулярної взаємодії мономеру ПЕ з графеновою площиною становить $-31,5$ кДж/моль, для димеру $-54,6$ кДж/моль, для тримера $-80,4$ кДж/моль (табл. 1). Для міжмолекулярних комплексів із графеноподібним кластером $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ виникає тенденція до скорочення міжмолекулярної відстані за рахунок збільшення розміру фрагментів ПЕ (0,346 нм для мономера, 0,343 нм для димера та 0,339 нм для тримера).

Енергія міжмолекулярної взаємодії між мономером ПЕ та кластером $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ становить $-30,0$ кДж/моль, що на 1,5 кДж/моль менше значення для комплексу з кластером $\text{C}_{40}\text{H}_{16}$. Для димеру це значення становить $-56,4$ кДж/моль, тобто енергія на одну полімерну ланку дещо менша, ніж для мономеру ($-28,2$ кДж/моль). При використанні як фрагмента зовнішньої поверхні ВНТ графеноподібного кластера складу $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ не спостерігається подібної тенденції до скорочення відстані порівняно з довжиною олігомерного ланцюга в попередньому випадку з кластером $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$. Для мономерного комплексу ПЕ міжмолекулярна відстань є найменшою (0,329 нм) і подібна до такої для комплексу мономеру ПЕ з $\text{C}_{40}\text{H}_{16}$, на відміну від комплексу з димером. Енергії міжмолекулярної взаємодії становлять $-33,0$, $-57,4$ та $-81,3$ кДж/моль відповідно для мономеру, димера та тримера (табл. 1).

Порівнюючи відстані між атомами вуглецю для комплексів двох однакових олігомерів (рис. 3) та відстані між площинами графену та атомами вуглецю фрагментів ПЕ (рис. 4), видно, що незалежно від розміру графенового кластера ця відстань приблизно на 0,05 нм менша за аналогічне значення для комплексів, що складаються з двох фрагментів ПЕ.

Взаємодія фрагмента вуглецевої нанотрубки з олігомерами поліпропілену. При дослідженні

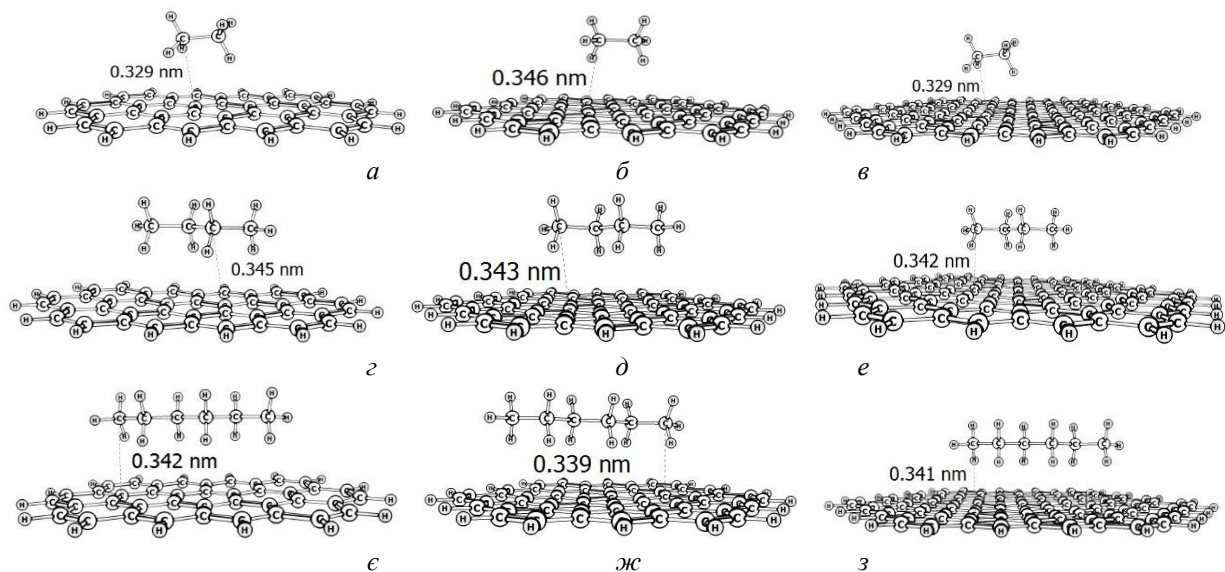


Рис. 4. Структура різної довжини фрагментів поліетилену в міжмолекулярних комплексах з графеноподібними кластерами різного розміру, що моделюють фрагмент зовнішньої поверхні вуглецевої нанотрубки.

взаємодії олігомерів ПП з фрагментами зовнішньої поверхні ВНТ використовували ті ж три графеноподібні кластери, що й для олігомерів ПЕ з ВНТ. Ці міжмолекулярні комплекси зображені на рис. 5.

Для комплексів мономеру ПП з графеноподібними кластерами різного розміру відстань між атомами вуглецю мономеру та графеноподібною площиною майже не змінюється, на відміну від аналогічного значення для комплексу з ПЕ, і становить 0,340 нм. Ймовірно, це пов'язано з більшим розміром мономеру ПП порівняно з ПЕ. Енергія міжмолекулярної взаємодії для мономера з найменшим вуглецевим кластером ($C_{40}H_{16}$) становить $-41,3$ кДж/моль. Збільшення розміру кластера до $C_{54}H_{18}$ призводить до збільшення енергії взаємодії, яка в даному випадку має значення $-45,0$ кДж/моль, а подальше збільшення розміру графеноподібною площини до $C_{96}H_{24}$ енергія взаємодії збільшується до $-46,3$ кДж/моль (табл. 1).

Розглядаючи взаємодію графеноподібних кластерів різного розміру з дволанковим олігомером ПП, можна побачити, що збільшення розміру вуглецевого кластера збільшує міжмолекулярну відстань від 0,339 нм для кластера $C_{40}H_{16}$ до 0,340 нм для $C_{54}H_{18}$ і 0,343 нм для $C_{96}H_{24}$. Ця відстань майже така ж, як і для комплексу з мономером.

Енергія міжмолекулярної взаємодії для комплексу з найменшим графеноподібним кластером і димером становить $-66,4$ кДж/моль, а для димерного олігомеру ПП з більшим кластером ($C_{54}H_{18}$) енергія взаємодії становить $-69,3$ кДж/моль. Енергія взаємодії димеру з графеноподібним кластером максимального розміру $C_{96}H_{24}$ має ще більше абсолютне значення $-71,0$ кДж/моль (табл. 1).

При збільшенні розміру графеноподібного кластера до $C_{54}H_{18}$ для комплексу з тримером енергія зв'язку на 1,6 кДж/моль більша, ніж для тримеру та $C_{40}H_{16}$ ($-89,2$ кДж/моль), що не узгоджується з фактом

збільшення міжмолекулярної відстані в цих комплексах (див. рис. 4(є) та рис. 4(ж)). Використання максимального розміру кластера $C_{96}H_{24}$ у міжмолекулярному комплексі з тримером дещо збільшує енергію міжмолекулярної взаємодії ($-92,1$ кДж/моль) порівняно з меншими кластерами ($C_{40}H_{16}$ і $C_{54}H_{18}$).

У зведеній таблиці 1 наведено числові значення енергії міжмолекулярного зв'язку між двома ідентичними олігомерами для ПЕ та ПП, а також для їх комплексів із графеноподібними кластерами різного розміру. Порівнюючи ці дані (табл. 1), можна побачити, що незалежно від розміру графеноподібних кластерів міжмолекулярна взаємодія між графеноподібним кластером і поліетиленовим або поліпропіленовим фрагментами більша, ніж у пари цих фрагментів між собою.

Таким чином, можна стверджувати, що введення в поліетилен або поліпропілен вуглецевих нанотрубок повинно збільшити міцність і температуру плавлення синтезованих наноккомпозитів порівняно з чистими полімерами. З таблиці 1 також видно, що для чистих полімерів та їх наноккомпозитів (ВНТ-полімер) енергія міжмолекулярної взаємодії для поліпропілену вища, ніж для поліетилену.

IV. Результати експериментів та їх обговорення

Структурні особливості полімерних наноккомпозитів. На рис. 6 наведено дані рентгенівської дифракції, а в табл. 3 ступінь кристалічності (χ) та розмір блоків когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (D) ПЕ-ВНТ, ПП-ВНТ систем від концентрації нанонаповнювачів, які розраховували за профілем

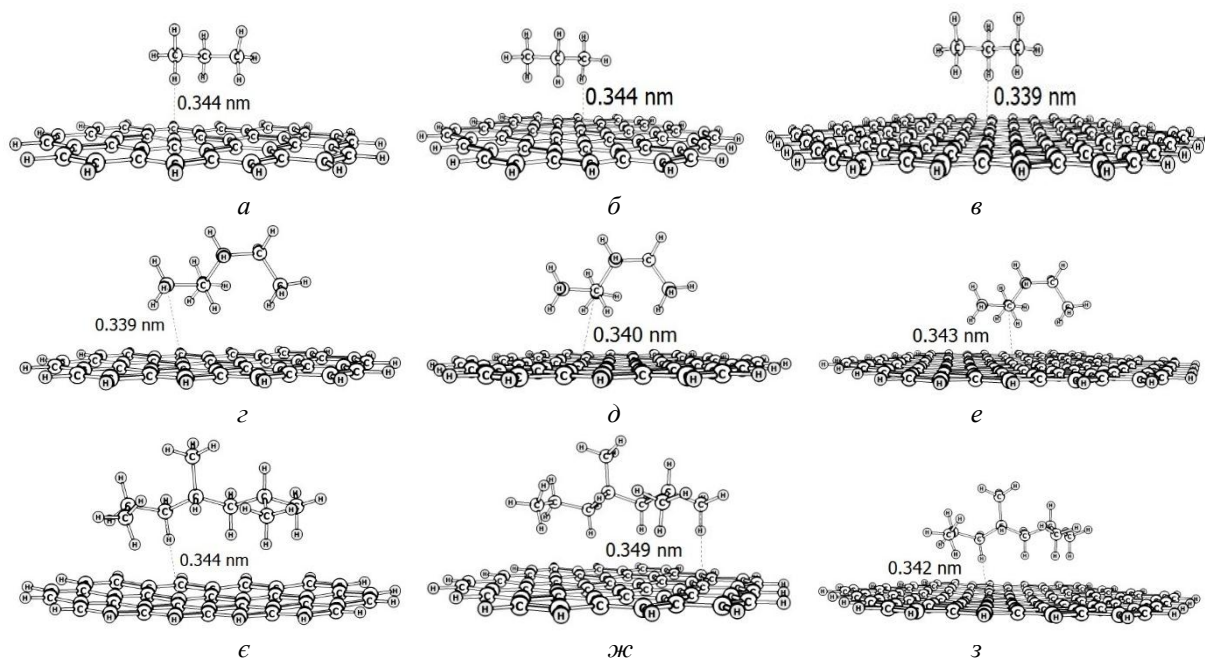


Рис. 5. Структура фрагментів поліпропілену різної довжини в міжмолекулярних комплексах з графеноподібними кластерами різного розміру, що імітують фрагмент зовнішньої поверхні вуглецевої нанотрубки.

відбиття рентгенівського випромінювання.

Додавання ВНТ до полімерної матриці демонструє структуроутворюючі властивості ВНТ. Це спостерігається з немонотонної зміни ступеня кристалічності і розміру D від концентрації ВНТ (табл. 3) і зображень атомно-силової мікроскопії (рис. 7).

Ці результати добре узгоджуються з даними [12, 24, 41–43], де показано, що кристалізація полімеру при зсувній деформації за наявності одно-, п'яти- та багатощарових ВНТ призводить до зміни структури матриці. Для системи ПЕ–ВНТ відстані між кристалічними площинами (110) і (200) менші від міжплосинних відстаней у контрольному зразку ПЕ (що узгоджується з даними табл. 2), а полімерні ланцюги орієнтовані вздовж осі ВНТ. Такий же результат (підвищення ступеня кристалічності)

спостерігається і для системи ПП–ВНТ, однак у дуже вузькому діапазоні концентрації ВНТ до 0,05 % мас., від 70,0 до 71,8 %. Введення 0,1 % мас. ВНТ знижує ступінь кристалічності до 61 % з наступним збільшенням концентрації ВНТ до 5 % мас.

Електропровідність наповнених полімерів.

Додавання вуглецевих нанотрубок до полімерних матриць ПЕ та ПП викликає електропровідність, залежність якої від вмісту наповнювача найчастіше описується теорією перколяції [44, 45]. Вона розглядає ймовірність утворення кластерів частинок, що контактують одна з одною. Опис протікання критичного електричного струму в композиційних матеріалах (КМ) дається за допомогою перколяційної задачі, сформульованої для суцільного середовища. Відповідно до цієї задачі кожній точці простору з імовірністю $p=\theta_F$ відповідає провідність $\sigma=\sigma_F$, а з

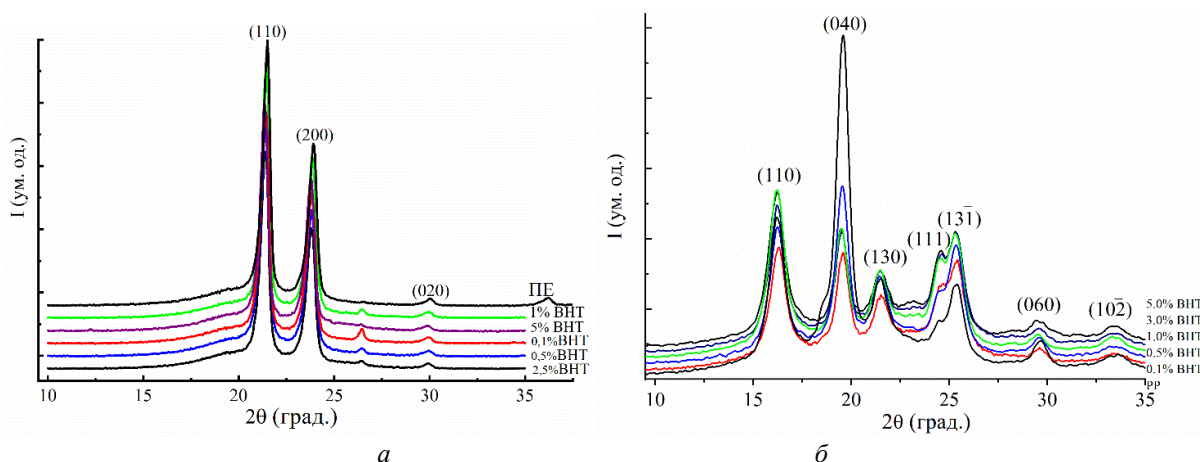


Рис. 6. Дифрактограми ПЕ-ВНТ (а), ПП-ВНТ (б).

Таблиця 3.

Ступінь кристалічності (χ), розмір блоків когерентного розсіювання рентгенівських променів (D) ПЕ- ВНТ, ПП-ВНТ, систем від вмісту нанонаповнювачів

Система, характеристика	Вміст ВНТ, мас%								
	0	0.05	0.1	0.25	0.5	1	2.5	3	5
ПЕ-ВНТ, D , нм	21.92	-	19.28	20.5	21.04	21.46	20.12	-	21.35
ПЕ-ВНТ, Ступінь кристалічності (χ), %	85.6		85.1	79.5	82.8	83.8	81.4		82.3
ПП-ВНТ, D , нм	11.97	13.01	11.24	-	10.85	10.40	-	10.32	10.27
ПП-ВНТ, Ступінь кристалічності (χ), %	70.9	71.8	60.9	-	63.5	63.8	-	64.0	68.0

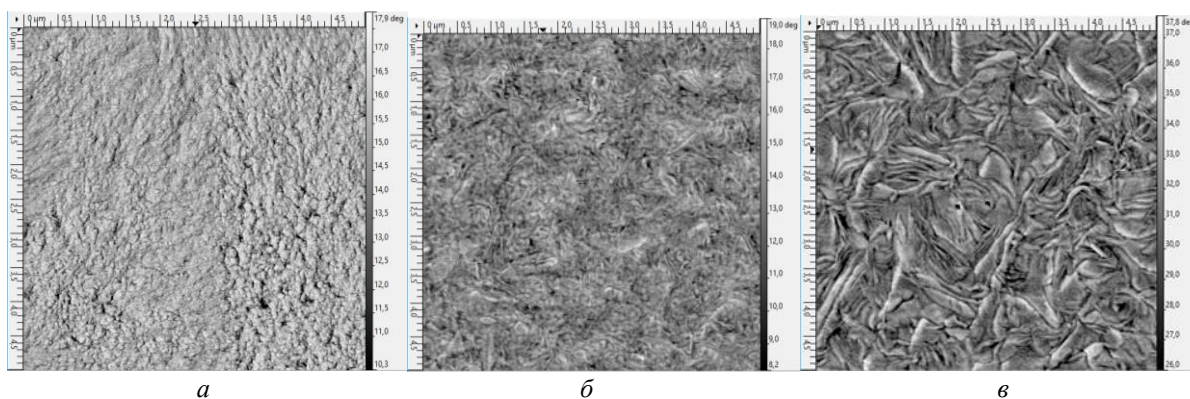


Рис. 7. АСМ-зображення поверхонь композиту ПЕ-ВНТ: нативний ПЕ (а), ПЕ-ВНТ 0,5 % мас. (б) та ПЕ-ВНТ 5,0 % мас. (в).

імовірністю $(1-p)$ – провідність $\sigma = \sigma_m$. Поріг у термінах перколяції означає концентрацію наповнювача, при якій відбувається фазовий перехід діелектрика-провідника другого роду. При цьому в композитній системі області з високою провідністю займають мінімальну частку простору – θ_F . При малому p всі провідні елементи містяться в ізольованих кластерах кінцевого розміру. Зі збільшенням p середній розмір кластерів зростає і при $p = \theta_F$, в системі вперше виникає наскрізний канал провідності, тобто суцільна сітка провідних кластерів. При високих значеннях p непровідні області вже можуть бути ізольовані одна від одної. На основі теорії перколяції отримано такі вирази для опису залежності електропровідності від концентрації наповнювача [44, 45]:

$$\begin{aligned} \sigma &\sim \sigma_F (\theta - \theta_F)^t, \theta > \theta_F, \\ \sigma &\sim \sigma_m (\theta_F - \theta)^q, \theta < \theta_F, \end{aligned} \quad (1)$$

де t, q – критичні показники теорії перколяції.

Для тривимірної моделі композиційних матеріалів зі сферичними частинками наповнювача в теорії перколяції отримано такі значення порогових і критичних показників: $\theta_F = 17$ % об., $t = 1,6 \dots 1,9$, $q = 1$. На практиці можливі значні відхилення від теоретично розрахованих значень. Наприклад, для системи графіт-полістирол [46] $\theta_F = 2$ % об., $t = 0,35$; для системи сажа-полівінілхлорид автори [47] отримали $\theta_F = 11$ % мас., автори [48] – $9 \dots 9,5$ % мас., $t = 1,9 \pm 0,2$, а автори [49] для системи ПЕ-ВНТ отримали значення $\theta_F = 0,07$ % мас., $t = 2,1$.

Залежність електропровідності від концентрації ВНТ для досліджуваних систем наведено на рис. 8. Стрибок електропровідності при переході до складу з концентрацією 5 % мас. ВНТ становить майже сім порядків для ПЕ-ВНТ (рис. 8, а) і дев'ять порядків для ПП-ВНТ (рис. 8, б). Звичайно, для створення безперервної електропровідної сітки в полімерній матриці велике значення має розмір наповнювача (довжина агломератів ВНТ) і його розподіл в матриці.

Апроксимуючи експериментальні криві (рис. 8) та враховуючи лінійну залежність $\lg \sigma \sim \lg(\theta - \theta_F)$, визначено параметри перколяції для обох систем. Поріг перколяції для системи ПЕ-ВНТ становив $(0,45$

$\pm 0,02)$ % об. У цьому випадку значення електропровідності становить $\approx 1,1 \cdot 10^3$ (Ом·см)⁻¹, а критичний показник $t \sim 1,8$, що відповідає тривимірній системі. Розрахунок критичних показників для системи ПП-ВНТ дає наступні значення: $\theta_F = 0,345$ % об., $t = 1,83$. Погіршенню однорідності розподілу ВНТ (криві 2, 1, рис. 8 б) відповідає підвищення критичної концентрації (порогу перколяції) в діапазоні 0,345 % об., 0,92 % об., 1,28 % об. Тому значення критичної концентрації ВНТ можна використовувати як параметр для визначення ступеня гомогенності наповнених полімерних систем.

Аналіз результатів електропровідності отриманих систем свідчить про значну роль розміру полімерних частинок у формуванні електропровідних кластерів. Це пов'язано з розподілом ВНТ у полімерній матриці за умови, що частинки полімеру мають значно більший розмір, ніж агломерати ВНТ [12]. За рахунок механічного перемішування наповнювач покриває поверхню полімерних частинок, а при гарячому пресуванні ця структура мало змінюється і наповнювач залишається на межі полімерних частинок. Таким чином, може формуватися кластерна провідна структура з концентрацією ВНТ вище середньої та система комірок з меншою концентрацією ВНТ або їх відсутністю. У цьому випадку система ПЕ-ВНТ має достатньо низький поріг перколяції та відносно низький вплив розміру агломерату ВНТ на перколяційні властивості систем [12].

Механічні характеристики нанокомпозитів.

Випробування на розтяг (рис. 9 а) і стискання (рис. 9 б) показали, що додавання ВНТ змінює механічні характеристики розглянутих композитних систем. Залежність подовження від напруги розтягу (рис. 9 а) для системи ПЕ-ВНТ можна розділити на чотири області: область з позитивною кривизною в діапазоні до 5% деформації для композитів (це може бути зумовлено наявністю пор (нанорозмірних), які працюють як елементи пружної деформації [50]), пружну, пластичну ділянки і руйнування зразків.

Додавання нанотрубок у полімерну матрицю призводить до змін: межі міцності на розрив (збільшення) (рис. 10), модуля пружності (120–213 МПа) (рис. 11), умовної межі текучості

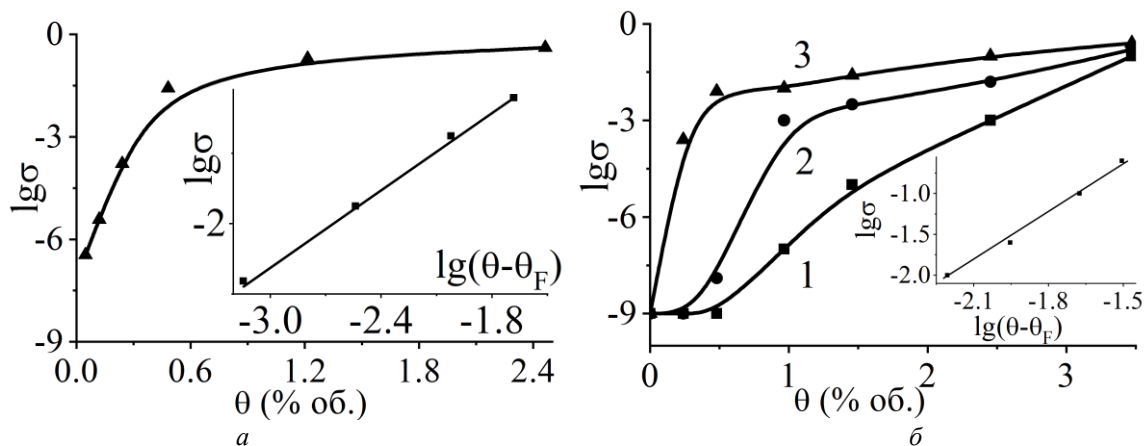


Рис. 8. Залежність електропровідності систем ПЕ-ВНТ (а), ПП-ВНТ (б) від вмісту ВНТ та лінійна залежність $\lg \sigma \sim \lg(\theta - \theta_F)$ (вставка).

(збільшення на ~50–60 %) і до значного розширення зони пластичної деформації матеріалу. Це збільшує деформацію руйнування з 8% до майже 40%, тобто збільшується робота руйнування або енергія руйнування (площа під кривою деформації).

Зазначимо, що залежності характеристик міцності композитів від концентрації нанотрубок не монотонні (рис. 10–11 а, б). Теоретичний аналіз, проведений у різних моделях, наприклад [10, 11, 51–53], показує, що така зміна властивостей зумовлена характеристиками різних фаз, які утворюються на межі поділу нанонаповнювача та об'ємного полімеру. Молекулярно-динамічне моделювання [10] демонструє формування впорядкованого шару полімерної матриці навколо ВНТ. Цей шар, відомий як міжфазний, відіграє центральну роль у загальній механічній реакції композиту.

У разі «поганої» передачі навантаження від матриці до ВНТ ефект армування композиту ВНТ незначний. Тому наявність міжфазної поверхні розглядається як єдина причина для підвищення характеристик композиту. Якщо такий підхід правильний, то можна експериментально визначити деякий структурний параметр системи, який характеризує би міжфазну поверхню і демонстрував монотонну зміну характеристик міцності композиту від такого параметра.

Для полімерних матеріалів параметром, який

відображає вплив ВНТ на структурну ієрархію матриці, може бути, наприклад, розмір блоку когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання або ступінь кристалічності [10, 11, 53]. Середній розмір кристалітів (D) розраховується за формулою Шерера [25].

На рис. 10 в, г наведено залежності умовної межі текучості та модуля пружності від величини D для систем ПЕ-ВНТ. На рис. 11 в, г наведено залежності міцності при стиску та модуля пружності від величини D для систем ПП-ВНТ. Всі перераховані вище залежності характеристик міцності від розмірів D мають лінійний характер і поділяються на дві області. Межею між якими, очевидно, є поріг перколяції. Наприклад, для системи ПЕ-ВНТ розмір області когерентного розсіювання рентгенівських променів становить $D \sim 21$ нм, що відповідає концентрації ВНТ ~0,5% об. І добре узгоджується з порогом перколяції, визначеним із залежності електропровідності від концентрації ВНТ [54]. Подібні результати спостерігаються для ПП-ВНТ. Запропонований підхід справедливий в області малих концентрацій ВНТ.

Результати диференціально термічного аналізу нанокompозитів. На рис. 12 а, б показано криві диференційного термічного аналізу для систем ПП-ВНТ та ПЕ-ВНТ відповідно.

Із залежностей, наведених на рис. 12, а, випливає, що низька концентрація ВНТ (0,5 % мас. %)

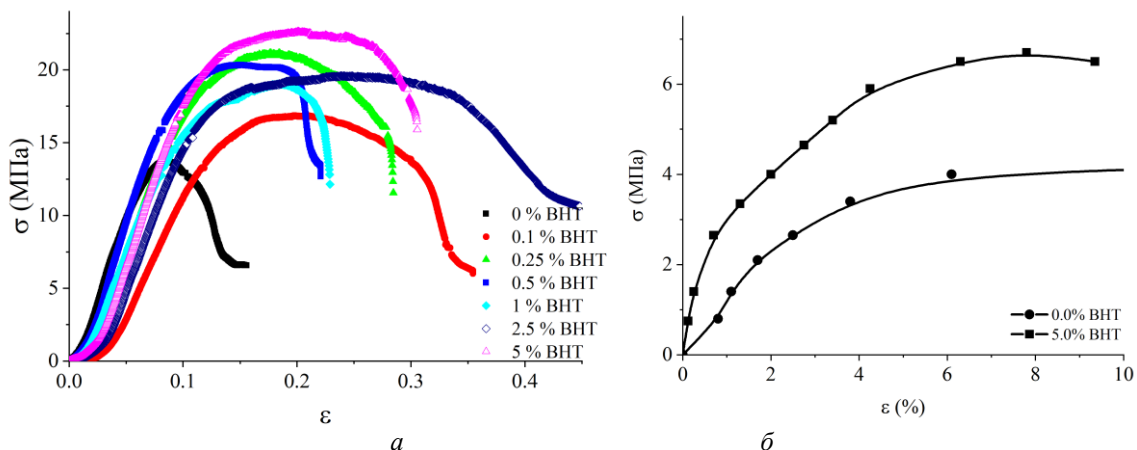


Рис. 9. Залежність відносного подовження (ϵ , %) від напруження розтягу (σ) для зразків ПЕ-ВНТ (а) та від напруження стиску для зразків ПП-0,0 % мас. ВНТ і ПП-5,0 % мас. ВНТ (б).

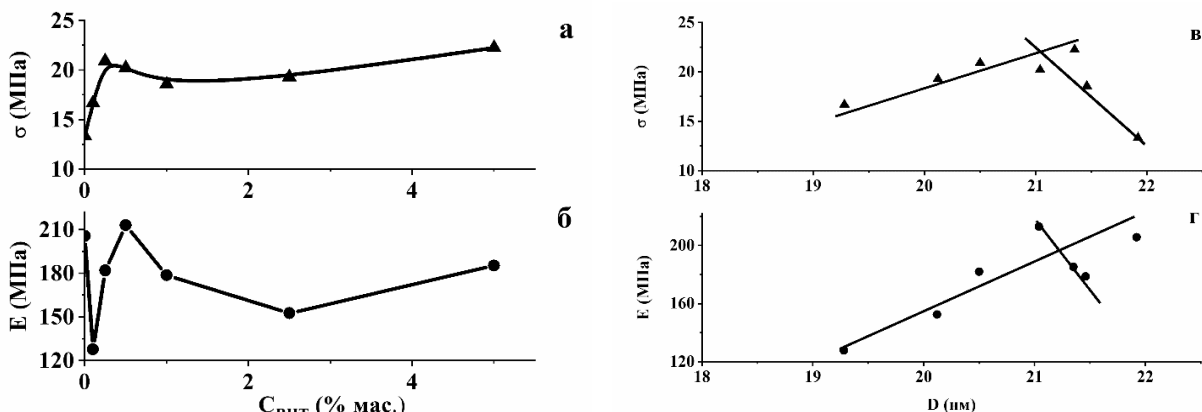


Рис. 10. Залежності умовної межі текучості композитів ПЕ-ВНТ (а, в) та модуля пружності (б, г) від вмісту ВНТ (а, б) та розміру блоків когерентного розсіювання рентгенівських променів (в, г).

призводить до збільшення вмісту кристалічної фази, а висока концентрація (5 % мас. %) до збільшення неупорядкованого компонента в композиції. При практично незмінній температурі плавлення для всіх композицій температура окислення низько- та високомолекулярних фрагментів для системи ПП-0,5% мас. ВНТ збільшується, збільшується й енергія процесу (площа під кривою ДТА). Для системи ПП-5% мас. ВНТ спостерігається протилежний процес. Температура кінцевої термоокислювальної деструкції карбонізованого полімеру та залишків ВНТ та енергія процесу тим вище, чим вище концентрація ВНТ.

З рис. 12, б видно, що температура ендотермічного піку плавлення полімеру не залежить лінійно від вмісту ВНТ і може свідчити як про зміну кристалічності ПЕ, так і про зміну теплопровідності композиту в цілому. Другий екзотермічний пік, який характеризує видалення низькомолекулярних фракцій з полімеру, зміщується в область низьких температур майже на 20 °С при збільшенні вмісту ВНТ до 4%. Тобто введення в полімер значної кількості ВНТ може спровокувати збільшення низькомолекулярних фрагментів у полімері. Температура наступного піку термоокислювальної деструкції полімеру зростає зі збільшенням вмісту ВНТ до 2% майже на 60 °С, але загальний внесок в енергію цього процесу

зменшується. Зі збільшенням вмісту ВНТ до 4 % температура перетворення знижується, а енергетичний внесок зростає. При подальшому підвищенні температури ендотермічні піки спостерігаються приблизно при однаковій температурі для всіх композицій. Криві ДТА закінчуються екзотермічним піком, який зростає і роздвоюється у високотемпературну область зі збільшенням вмісту ВНТ, що характеризує підвищення температури деструкції полімеру та залишків ВНТ.

Висновки

Результати квантово-хімічного моделювання показали, що додавання ВНТ до ПЕ та ПП збільшує енергію міжмолекулярної взаємодії полімер-ВНТ. Для комплексів полімер-ВНТ енергія вища на 18,9 кДж/моль для ПЕ-ВНТ та на 22,5 кДж/моль для ПП-ВНТ щодо чистих полімерів. Фрагмент полімеру із зовнішньою поверхнею ВНТ утворює міжмолекулярний комплекс, який не зв'язаний ковалентно і утримується силами міжмолекулярної дисперсії. Олігомери і поверхні нанотрубок у сформованих нанокompозитах розташовані ближче

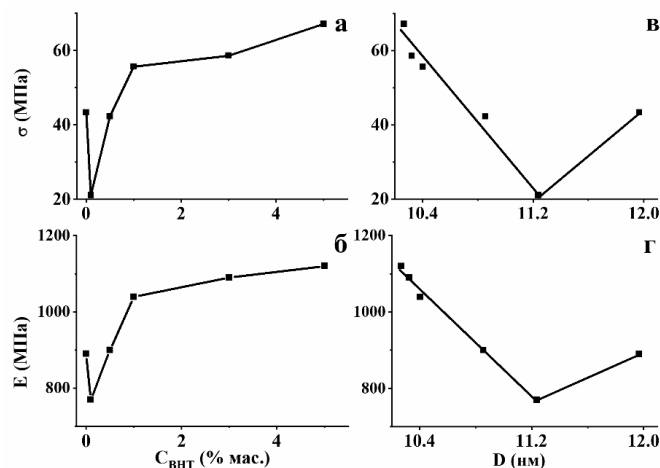


Рис. 11. Залежності напруження руйнування при стисканні композитів ПП-ВНТ (а, в) та модуля пружності (б, г) від вмісту ВНТ (а, б) та розміру блоків когерентного розсіювання рентгенівських променів (в, г).

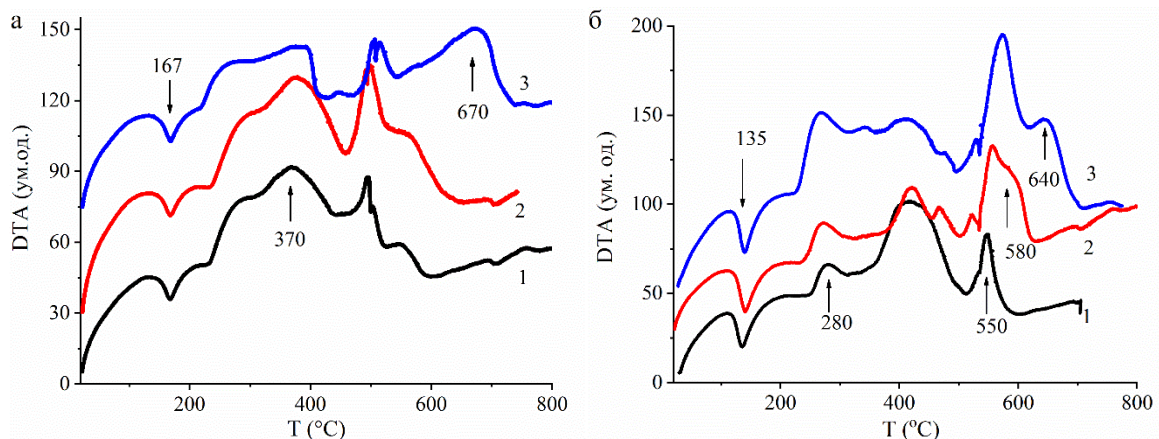


Рис. 12. Криві ДТ аналізу для: а – системи ПП-ВНТ з вмістом ВНТ, % мас. 0 (1), 0,5 (2), 5,0 (3); б – системи ПЕ-ВНТ з вмістом ВНТ, % мас. 0 (1), 2 (2), 4 (3).

один до одного, ніж окремі полімерні ланки між ними. Енергія взаємодії фрагмента полімеру із зовнішньою поверхнею ВНТ для поліпропілену значно вища, ніж для ПЕ.

Результати моделювання якісно узгоджуються з отриманими експериментальними результатами, які показали, що додавання невеликої кількості нанонаповнювачів – багатошарових ВНТ ($\leq 0,5\%$ мас.) до полімерної матриці (ПЕ, ПП) суттєво змінює структурні характеристики обох композитів, а саме ступінь кристалічності та розмір блоків когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання зростає до утворення суцільної об'ємної сітки, тобто до досягнення порогу протікання. Це відповідає невеликому підвищенню температури плавлення, яка є вищою для системи ПП-ВНТ.

Температура окиснення низько- та високомолекулярних фрагментів при низькому вмісті ВНТ у полімерних матрицях зростає, зростає і енергія процесу (площа під кривою ДТА). Протилежний процес спостерігається при вмісті ВНТ більше 0,5 % мас. Температура кінцевої термоокислювальної деструкції карбонізованого полімеру та залишків ВНТ

та енергія процесу тим вище, чим вищий вміст ВНТ.

Семенцов Ю.І. – пров. наук.співр., д.ф.-м.н., ст. наук. співр;
Хао Тан – старший викладач, заступник директора, доктор філософії, старший викладач;
Донгсін Ван – викладач, доктор філософії, молодший науковий співробітник;
Дем'яненко Є.М. – стар. наук. співр., к. х. н.; старший дослідник
Терець М.І. – наук. співр., к.х.н., стар. наук. співр.;
Іваненко К.О. – стар. наук. співр., к. ф.-м. н., старший дослідник;
Ігнатенко О.М. – провідний інженер;
Махно С.М. – завідувач лабораторією, д.ф.-м.н., стар. наук. співр.;
Сігарьова Н. В. – наук. співр., к.ф.-м.н.;
Журавський С.В. – наук. співр., к.х.н.;
Гребельна Ю.В. – мол. наук. співр., доктор філософії;
Чернюк О.А. – провідний інженер; доктор філософії;
Картель М.Т. – академік НАН України (хімія), професор, д.х.н

- [1] Y. Shi, Yu. Hrebelsna, E. Demianenko, S. Makhno, K. Ivanenko, S. Hamamda, M. Terets, M. Kartel, Y. Sementsov. *The Carbon Nanotubes, Graphene Nanoparticles Their Oxygen Modified Forms and Composites*. In: Hamamda, S., Zahaf, A., Sementsov, Y., Nedilko, S., Ivanenko, K. (eds) Proceedings of the 2nd International Conference of Nanotechnology for Environmental Protection and Clean Energy Production. ICNEP 2023. Springer Proceedings in Materials. 45, 29 (2024); https://doi.org/10.1007/978-981-97-1916-7_3.
- [2] A.S. Sethulekshmi, A. Saritha, K. Joseph, *A comprehensive review on the recent advancements in natural updates rubber nanocomposites*, International Journal of Biological Macromolecules 194, 819 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.134>.
- [3] J.S. Jayan, A. Saritha, K. Joseph, *MoS₂: advanced nanofiller for reinforcing polymer matrix*, Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct, 132, 114716 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114716>.
- [4] A.S. Sethulekshmi, J.S. Jayan, A. Saritha, K. Joseph, *Insights into the reinforcing ability and multifarious role of WS₂ in polymer matrix*, J. Alloys Compd, 876, 160107 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160107>.
- [5] A. Jacob, P. Kurian, A.S. Aprem, *Transport properties of natural rubber latex layered clay nanocomposites*, J. Appl. Polym. Sci., 108(4), 2623 (2008); <https://doi.org/10.1002/app.26615>.
- [6] L. Bokobza, *Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review*, Polymer, 48(17), 4907 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.046>.
- [7] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*, Comp. Sci. Technol, 69 (10), 1486 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>.
- [8] S. Makhno, O. Lisova, P. Gorbyk, Y. Shi, K. Ivanenko, Y. Sementsov, *Estimation of Percolation Threshold and Its Influence on the Properties of Epoxy Resin-Based Polymer Composite Materials Filled Carbon Fibers and Carbon Nanotubes*, Springer Proceedings in Materials, 39 (2024); https://doi.org/10.1007/978-981-97-1916-7_4.
- [9] Y. Zare, *Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties*, Composites: Part A, 84, 158 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.01.020>.
- [10] M. Malagù, M. Goudarzi, A. Lyulin, E. Benvenuti, A. Simone, *Diameter-dependent elastic properties of carbon nanotube-polymer composites: Emergence of size effects from atomistic-scale simulations*, Composites: Part B, 131, 260 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.029>.
- [11] M. Cen-Puca, A. Oliva-Avilés, F. Avilés, *Thermoresistive mechanisms of carbon nanotube/polymer composites*, Physica E, 95, 41 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.09.001>.
- [12] Y.I. Sementsov, S.N. Makhno, S.V. Zhuravsky, M.T. Kartel, *Properties of polyethylene-carbon nanotubes composites*, Chemistry, physics and technology of surface, 8(2), 107(2017); <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.107>.
- [13] Y.I. Sementsov, M.T. Kartel, *The influence of small concentrations of carbon nanotubes on the structuralization in matrices of different nature*, Chemistry, physics and technology of surface, 10(2), 174(2019); <https://doi.org/10.15407/hftp10.02.174>.
- [14] F. Lozovyi, K. Ivanenko, S. Nedilko, S. Revo, S. Hamamda, *Thermal analysis of polyethylene + X% carbon nanotubes*, Nanoscale Research Letters, 11(1), 97(2016); <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1315-y>.

- [15] T.G. Avramenko, N.V. Khutoryanskaya, S.M. Naumenko, K.O. Ivanenko, S.Hamamda, S.L. Revo, *Effect of carbon nanofillers on processes of structural relaxation in the polymer matrixes*, Springer Proceedings in Physics, 221, 293(2019); https://doi.org/10.1007/978-3-030-17759-1_20.
- [16] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*, Nature, 381, 678 (1996); <https://doi.org/10.1038/381678a0>.
- [17] A.H. Barber, S.R. Cohen, H.D. Wagner, *Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength*, Appl Phys Lett., 82(23), 4140(2003); <https://doi.org/10.1063/1.1579568>.
- [18] K. Mylvaganam, L. C. Zhang, *Chemical Bonding in Polyethylene-Nanotube Composites: A Quantum Mechanics Prediction*, J. Phys. Chem. B., 108(17), 5217(2004); <https://doi.org/10.1021/jp037619j>.
- [19] S. Tretiak, *Triplet state absorption in carbon nanotubes: A TD-DFT study*, Nano Lett., 7(8), 2201(2007); <https://doi.org/10.1021/nl070355h>.
- [20] M.G. Ahangari, A. Fereidoon, M.D. Ganji, *Density functional theory study of epoxy polymer chains adsorbing onto single-walled carbon nanotubes: electronic and mechanical properties*, J Mol. Model., 19, 3127(2013); <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-013-1852-6>.
- [21] V.V. Ivanovskaya, A.L. Ivanovsky, *About some directions of computer materials science of inorganic nanostructures*, Mathematical physics and modelling, 1(1), 7(2009).
- [22] Q. Zhang, X. Zhao, G. Sui, X. Yang, *Surface sizing treated MWCNTs and Its effect on the wettability, interfacial interaction and flexural properties of MWCNT/epoxy nanocomposites*, Nanomaterials, 8(9), 680(2018); <https://doi.org/10.3390/nano8090680>.
- [23] A.V. Melezhhik, Y.I. Sementsov, V.V. Yanchenko, *Synthesis of fine carbon nanotubes on coprecipitated metal oxide catalysts*, Russian Journal of Applied Chemistry, 78(6), 917(2005); <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0420-y>.
- [24] T.M. Pinchuk-Rugal, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, Y.Y. Grabovskyy, O.S. Nychyporenko, Y.I. Sementsov, V.V. Shlapatskaya, *Radiation damages of isotactic polypropylene nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes*, Problems of Atomic Science and Technology, 96(2), 10(2015).
- [25] A. Patterson, *The Scherrer formula for X-Ray particle size determination*. Phys. Rev., 56(10), 978 (1939); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [26] S.M. Makhno, O.M. Lisova, R.V. Mazurenko, P.P. Gorbyk, K.O. Ivanenko, M.T. Kartel, Yu.I. Sementsov, *Electrophysical and strength characteristics of polychlorotrifluoroethylene filled with carbon nanotubes dispersed in graphene suspensions*, Applied Nanoscience, 13(12), 7591(2023); <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02902-6>.
- [27] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupui, J.A.Jr. Montgomery, *General atomic and molecular electronic structure system*, J. Comput. Chem., 14(11), 1347(1993); <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>.
- [28] A.D. Becke, *Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys., 98(7), 5648(1993); <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [29] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B., 37(2), 785(1988); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [30] K. Jackson, S.K. Jaffar, R.S. Paton, *Computational Organic Chemistry*, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem., 109, 235(2013); <https://doi.org/10.1039/c3oc90007j>.
- [31] G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Intermolecular charge transfer between heterocyclic oligomers. effects of heteroatom and molecular packing on hopping transport in organic semiconductors*, J. Am. Chem. Soc. 127(48), 16866(2005); <https://doi.org/10.1021/ja0533996>.
- [32] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory*, J Comput Chem., 32(7), 1456(2011); <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [33] S. Grimme, *Density functional theory with London dispersion corrections*, WIREs Comput. Mol. Sci., 1(2), 211(2011); <https://doi.org/10.1002/wcms.30>.
- [34] A.I. Alrawashdeh, J.B. Lagowski, *The role of the solvent and the size of the nanotube in the non-covalent dispersion of carbon nanotubes with short organic oligomers – a DFT study*, RSC Adv., 8, 30520 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8RA02460J>.
- [35] D.J. Wales, R.S. Berry, *Limitations of the Murrell-Laidler Theorem*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 543 (1992); <https://doi.org/10.1039/FT9928800543>.
- [36] S.F. Sun, *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*. 2nd ed. (New York: Wiley, 2004).
- [37] T.P. Lodge, M. Muthukumar, *Physical chemistry of polymers: entropy, interactions, and dynamics*. J. Phys. Chem., 100(31), 13275 (1996); <https://doi.org/10.1021/jp960244z>.
- [38] Y. Yang, X. Ding, M.W. Urban *Chemical and physical aspects of self-healing materials*, Prog. Polym. Sci., 49–50, 34(2015); <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.06.001>.
- [39] S. Nikmatin, A. Syafiuddin, A.B. Hong Kueh, A. Maddu, *Thermal, and Mechanical Properties of Polypropylene Composites Filled with Rattan Nanoparticles*, Physical, J. Appl. Polym. Sci. Technol., 15(4), 386(2019); <https://doi.org/10.1016/j.jart.2017.03.008>.

- [40] A. Niemczyk, K. Dziubek, B. Sacher-Majewska, K. Czaja, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, *Study of Thermal Properties of Polyethylene and Polypropylene Nanocomposites with Long Alkyl Chain-Substituted POSS Fillers*, J. Therm. Anal. Calorim., 125, 1287(2016); <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5497-4>.
- [41] M.L. Minus, H.G. Chae, S. Kumar, *Polyethylene crystallization nucleated by carbon nanotubes under shear*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4(1), 326(2012); <https://doi.org/10.1021/am2013757>.
- [42] T. McNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S.E.J. Bell, G.P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J.P. Quinn, *Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites*, Polymer, 46(19), 8222 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.094>.
- [43] O.S. Nychyporenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, T.M. Pinchuk-Rugal, Y.Y. Grabovskyy, A.M. Zabolotnyy, V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, Y.I. Sementsov, *Defects of structure of nanocomposites of polytetrafluorethylene with multiwalled carbon nanotube*, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 13(4), 673(2015).
- [44] S. Kirkpatrick, *Rev Modern Phys., Percolation and Conduction* 45, 574 (1973); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>.
- [45] A.L. Efros, *Physics and geometry of disorder* (Moscow: Nauka, 1982). [in Russian].
- [46] Y.P. Mamunya, *Electrical and thermal conductivity of polymer composites with dispersed fillers*, Ukrainian Chemistry Journal, 66(3), 55(2000). [in Ukrainian].
- [47] A. Quivy, R. Deltour, A.G.M. Jansen, P. Wyder *Transport phenomena in polymer-graphite composite materials*, Phys. Rev. B., 39(2), 1026(1989); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1026>.
- [48] I. Balberg, N. Binenbaum, S. Bozovsky, *Anisotropic percolation in carbon black-polyvinylchloride composites*, Sol St Comm., 47(12), 989(1983); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90984-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90984-5).
- [49] M.O. Lisunova, Y.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk, *Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites*, European Polymer Journal, 43(3), 949 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.12.015>.
- [50] Y. Sementsov, X. Zhang, Kan. Kan, *Expanded Graphite and Its Composites* (Heilongjiang: Heilongjiang People's Publishing House, 2021).
- [51] J.C. Halpin, J.L. Kardos, *The Halpin-Tsai equations: A review*, Polym. Eng. Sci., 16(5), 344 (1976); <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pen.760160512>.
- [52] A. Haque, A. Ramasetty, *Theoretical study of stress transfer in carbon nanotubes reinforced polymer matrix composites*, Composite Structures, 71(1), 68(2005); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2004.09.029>.
- [53] M. Kartel, Y. Sementsov, S. Mahno, V. Trachevskiy, WangBo, *Polymer Composites Filled with Multiwall Carbon Nanotubes*, Universal Journal of Materials Science, 4(2), 23 (2016); <http://dx.doi.org/10.13189/ujms.2016.040202>.
- [54] Y.I. Sementsov, S.M. Makhno, S.V. Zhuravsky, M.T. Kartel, Himia, *Properties of polyethylene-carbon nanotubes composites*, Fizika ta Tehnologija Poverhni, 8(2), 107(2017); <https://doi.org/10.15407/hftp14.04.534>.

Yu.I. Sementsov^{1,2}, Hao Tang¹, Dongxing Wang¹, E.M. Demianenko², M.I. Terets², K.O. Ivanenko^{1,3}, O.M. Ignatenko², S.M. Makhno^{1,2}, N.V. Sigareva², S.V. Zhuravskiy², Yu.V. Hrebela¹, O.A. Cherniuk², M.T. Kartel²

The systems polyethylene and polypropylene – CNTs nanofillers: quantum-chemical modeling and experimental characteristics

¹Ningbo Sino-Ukrainian New Materials Industrial Technologies Institute, Zhenhai district, Ningbo, China

²Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, microft2@ukr.net

³Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The purpose of this work was to investigate the interaction of graphene-like nanoclusters with fragments of polymers of the same nature, but of a slightly different structure, for example, polyethylene (PE) and polypropylene (PP), experimentally and using quantum chemistry methods. It is experimentally shown that the reinforcement of PE and PP with carbon nanotubes (CNTs) by mixing in the melt, previously distributed from a stable aqueous dispersion on the surface of the polymer powder, leads to a change in structural, mechanical and thermodynamic characteristics. The degree of crystallinity changes, and the coherent scattering domain (CSD) size, the fracture stress increases, the fracture deformation, thermodynamic characteristics change, and such changes in characteristics for the PP-CNTs system prevail in comparison with the PE-CNTs system. The interaction energy of graphene-like fragments with PE and PP oligomers was calculated. It was established that the energy of interaction of a graphene-like nanocluster with a PP oligomer is greater, compared to PE, which is consistent with experimental data on the melting temperatures of pure polymers and polymer composites with nanotubes. The polymer with the surface of the nanocarbon fragment forms an intermolecular complex that is not covalently bound but is held by intermolecular dispersion forces.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, polyethylene, polypropylene, density functional theory method, dispersion forces of interaction.