

УДК 544.47:544.344

Структурні особливості полімерних нанокомпозитів на основі поліпропіленгліколю та вуглецевих нанотрубок

Е.А. Лисенков¹, В.В. Клепко², С.І. Бохван², Ю.В. Яковлев², М.М. Міненко², М.В. Рухайло²

¹Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна

Методами малокутового розсіяння рентгенівських променів і оптичної мікроскопії досліджено структуру систем на основі поліпропіленгліколю та вуглецевих нанотрубок. Процеси структуроутворення таких систем можуть бути описані в рамках моделі з дворівневою фрактальною агрегацією. Показано, що фрактали першого структурного рівня поверхневі, а фрактали другого рівня масові. Встановлено, що при збільшенні вмісту вуглецевих нанотрубок у системі відбувається ущільнення їхньої структури.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, малокутове розсіяння рентгенівських променів, фрактальні структури, агрегація.

Вступ.

Протягом останнього десятиліття полімерні композити, що містять нанорозмірні частинки наповнювача, інтенсивно досліджуються завдяки своїм унікальним властивостям і широкій області застосувань [1]. Один з найбільш перспективних матеріалів, які використовуються як наповнювачі для полімерних нанокомпозитів, – вуглецеві нанотрубки (ВНТ).

Розробка матеріалів на основі полімерної матриці та ВНТ дуже складний процес через термодинамічні і кінетичні бар'єри, які перешкоджають рівномірному розподілу нанотрубок. Отже ступінь дисперсності нанотрубок у полімері – визначальний фактор для отримання матеріалів з покращеними функціональними характеристиками [2]. Для уникнення агрегації використовують різні методи змішування. Метод змішування у розчині не дуже ефективний через складнощі при видаленні розчинника [3]. Метод функціоналізації поверхні ВНТ сприяє покращенню розподілу нанотрубок у нанокомпозиті, проте погіршує його фізичні властивості [4, 5]. Тому, вивчення структуроутворення у нанокомпозитів дуже актуально, оскільки структура полімерних нанокомпозитів визначає їхні властивості.

Для вивчення та аналізу структури і морфології полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ, використовують широкий ряд методів, таких як сканувальна та просвічувальна електронна мікроскопія (СЕМ і ПЕМ відповідно), тепловий аналіз, Раманівська спектроскопія та рентгеноструктурний аналіз. Зокрема, малокутове розсіювання рентгенівських променів дає

інформацію про характер агрегації окремих нанотрубок або їхніх пучків і дає змогу встановити структуру та розміри цих агрегатів [6]. Метою цієї роботи було вивчення особливостей структуроутворення вуглецевих нанотрубок у полімерній матриці на прикладі модельної нанокомпозитної системи на основі поліпропіленгліколю (ППГ) і ВНТ.

Експериментальна частина.

В роботі використовували поліпропіленгліколь $M_w = 1000$ виробництва компанії Aldrich і багатощарові вуглецеві нанотрубки виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна), виготовлені методом CVD за вмісту мінеральних домішок 0,1 %. Пітома поверхня 190 м²/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина 5÷10 мкм [7].

Перед використанням ППГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 год за $T = 80$ °С і залишкового тиску 300 Па. Нанокомпозити були виготовлені методом ультразвукового змішування за нормальних умов за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст наповнювача становив 0,075÷2,500 % мас. (далі %).

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП) отримували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного анода, монохроматизованим повним внутрішнім відбиванням і нікелевим фільтром [8]. Зйомку проводили у режимі багатократного покрокового сканування сцинтиляційного детектора у діапазоні кутів розсіювання від 0,03 до 4,00°, що відповідає величинам хвильового вектора (q) від 0,022 до 2,860 нм⁻¹ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$; θ – половина кута

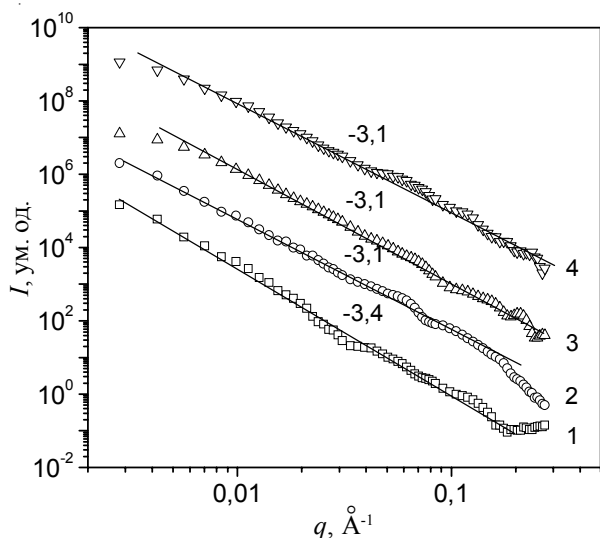


Рис. 1. Криві МКРРП у подвійних логарифмічних координатах для систем на основі ППГ, які містять: 0 (1); 0,5 (2); 1,5 (3) та 2,5 % ВНТ (4)

розсіювання; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці, густиною, або мікропор) з характеристичними розмірами (визначали як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередню обробку кривих МКРРП проводили з використанням програми FFSAXS [9].

Мікроснімки систем ППГ–ВНТ „на просвіт” були отримані з використанням оптичного мікроскопа ХУ-В2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 і системою обробки зображення АМСАР/VIDСАР (Microsoft). Досліджувані зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 100 мкм.

Результати дослідження та їх обговорення.

Методика МКРРП дає змогу дослідити морфологічні особливості нанокompatитів на основі ППГ на рівні мікрофазових утворень [10], тобто на супрамолекулярному рівні структури. На рис. 1. подані криві малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних ППГ і системи ППГ–ВНТ у подвійних логарифмічних координатах для їх аналізу з точки зору фрактально-кластерної організації структури.

Інформацію про побудову агрегатів фрактального об’єкта можна отримати з величини фрактальної розмірності (D), яка визначається з нахилу прямолінійної ділянки кривої [11]. Фрактальна розмірність масового фракталу (D_f) змінюється в межах $1 < D_f < 3$. Чим більше значення D_f , тим компактніший фрактальний об’єкт. Фрактальна розмірність поверхневого фракталу (D_s) змінюється у межах $2 < D_s < 3$ і обчислюється за формулою: $D_s = 6 - D$. Чим вище значення D_s , тим жорсткіша поверхня фрактального об’єкта.

Для ненаповненого ППГ і нанокompatитів на його основі спостерігали лінійне зменшення $\log I$ від $\log q$ (рис. 1) практично у всій області зміни q з тангенсом

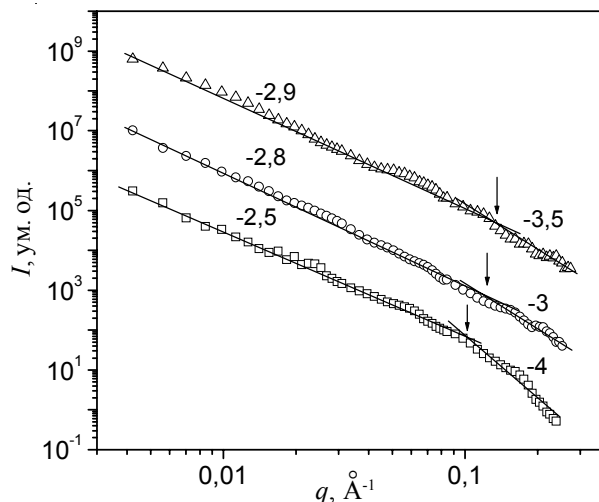


Рис. 2. Криві МКРРП у подвійних логарифмічних координатах, які відображають внесок ВНТ у розсіювання систем на основі ППГ. Вміст ВНТ: 0,5 (1); 1,5 (2) та 2,5 % (3)

кута нахилу від -3,4 до -3,1, що відображає наявність єдиного степеневого режиму розсіювання за Породом [6, 12]. Такий характер профілю МКРРП у подвійних логарифмічних координатах для досліджуваних систем відповідає картині розсіювання системою однорівневих поверхнево-фрактальних агрегатів або кластерів. Однак, через високий рівень розсіювання ППГ і низький контраст між електронними густинами матриці та наповнювача, із аналізу профілів МКРРП на рис. 1 досить складно судити про структурну організацію ВНТ у нанокompatиті.

Інтенсивність розсіювання нанокompatитів більш ніж на порядок вища за інтенсивність розсіювання ненаповненого ППГ. Це дає можливість отримати профіль розсіювання ВНТ, врахувавши з розсіювання нанокompatиту розсіювання полімерної матриці. Профіль розсіювання ВНТ, які дисперговані в матрицю ППГ, зображено на рис. 2.

Згідно з відомими уявленнями про характер просторової впорядкованості нанотрубок [6, 13, 14], результати вивчення розсіювання електромагнітного випромінювання такими об’єктами, через їх велику протяжність у порівнянні з діаметром, відображають характер виключно поперечної впорядкованості елементів їхньої структури. Наявність двох лінійних режимів розсіювання на кривих, поданих на рис. 2, свідчить про дворівневий характер агрегації досліджуваних нанотрубок. Перший рівень відповідає просторовим масштабам близько 10–30 нм і відображає структурну організацію індивідуальних нанотрубок. Другий, оцінений з точки, яка відповідає початку другого лінійного режиму розсіювання, відповідає поперечним розмірам агрегатів (жмутів), що складаються зі слабо упакованих індивідуальних нанотрубок.

Згідно з [6], аналізуючи експериментальні дані розсіювання на структурах фрактального типу методами

Таблиця. Структурні характеристики систем ППГ–ВНТ

Назва зразка	Рівень агрегації	Тип фракталу	s	D	ξ , нм	R_g , нм	d_{sph} , нм	Q , ум.од.
0,5% ВНТ	1	S	-4	2,0	6,2	11,7	30,0	5,4
	2	M	-2,5	2,5				
1,5 % ВНТ	1	S	-3,0	3,0	5,2	8,3	21,4	7,9
	2	M	-2,8	2,8				
2,5 % ВНТ	1	S	-3,5	2,5	4,7	7,4	19,0	32,6
	2	M	-2,9	2,9				

Примітка: M – масовий фрактал; S – поверхневий фрактал; s – нахил скейлінгової ділянки кривої МКРПП, яка представлена у подвійних логарифмічних координатах; D – фрактальна розмірність; R_g – радіус інерції агрегатів; ξ – розмір пор агрегатів нанотрубок, Q – інваріант Порода.

світлової, нейтронної та рентгенівської спектроскопії, встановлено, що інтенсивність описується таким показниковим законом:

$$I(q) \sim q^{-D}. \quad (1)$$

Значення $D = 1, 2, 3$ вказують, що розсіювальними об'єктами є частинки стрижнеподібної, дископодібної та сферичної форми відповідно [15]. Якщо значення розмірності простору лежить у межах $2 < D < 3$, то структура таких об'єктів описується фрактальною геометрією [13]. Отже, якщо розсіювальним об'єктом є індивідуальні нанотрубки, або стрижнеподібні жмути, залежність інтенсивності від хвильового вектора повинна описуватися згідно з рівнянням (1) зі значенням показника степеня $D = 1$. Однак, аналіз експериментальних результатів, приведених на рис. 2. показує, що показник степеня на жодній з лінійних ділянок усіх досліджуваних кривих не дорівнює 1. Отримані значення D від 2 до 3 (рис. 2, таблиця) вказують на те, що досліджувані ВНТ агрегують і утворюють структури фрактального типу [6]. З таблиці також видно, що системи ППГ–ВНТ з різним вмістом наповнювача характеризуються дворівневою фрактальною організацією частинок типу $S \rightarrow M$. З наведених результатів видно, що фрактали першого структурного рівня агрегації для досліджуваних систем є поверхневими, а фрактали другого рівня – масовими. Варто відмітити, що значення фрактальної розмірності для поверхнево-фрактальних структур першого ієрархічного рівня для системи, яка містить 0,5 % ВНТ, становить 2, що свідчить про наявність “гладкої” поверхні у цих структурах. При зростанні вмісту наповнювача у системі фрактальна розмірність зростає і досягає значення 3, що вказує на утворення поверхнево-фрактальних агрегатів із найбільш “шорсткою” поверхнею. Значення фрактальної розмірності для структуроутворень другого ієрархічного рівня для системи ППГ–ВНТ змінюється від 2,5 до 2,9. Це свідчить про утворення сітки з кластерів нанотрубок та ущільнення таких масово-фрактальних агрегатів зі збільшенням вмісту ВНТ.

Для аналізу структури самих агрегатів ВНТ експериментальні дані представляли в координатах Гінье [16]:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right), \quad (2)$$

де: $I(0)$ – інтенсивність розсіяння за $q = 0$; R_g – радіус інерції розсіювальної частинки. Криві МКРПП у координатах рівняння Гінье подані на рис. 3. Із аналізу наведених результатів з використанням підходів [17, 18] були визначені радіус інерції та діаметр “пор” в агрегатах ВНТ у наближенні сферичності їхньої форми (таблиця). Згідно з даними таблиці, зі збільшенням вмісту нанотрубок у матриці діаметр “пор” агрегатів ВНТ зменшується з 6,2 до 4,3 нм, що свідчить про їх ущільнення. Отримані значення ξ для систем ППГ–ВНТ добре корелюють зі значеннями 7,4 та 6,3 нм для нанонаповнених водних суспензій, які містять 0,1 і 0,3 % ВНТ відповідно [19]. Збільшення параметра зі зростанням вмісту наповнювача у системі свідчить про утворення щільнішої структури з ВНТ, тобто утворення агрегатів з індивідуальних нанотрубок (без прошарку олігомеру).

Ще однією важливою характеристикою структури досліджуваних нанонаповнених систем є рівень їх гетерогенності. Кількісну оцінку відносного рівня гетерогенності структури можна отримати за допомогою інваріанта Порода [20]:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq. \quad (3)$$

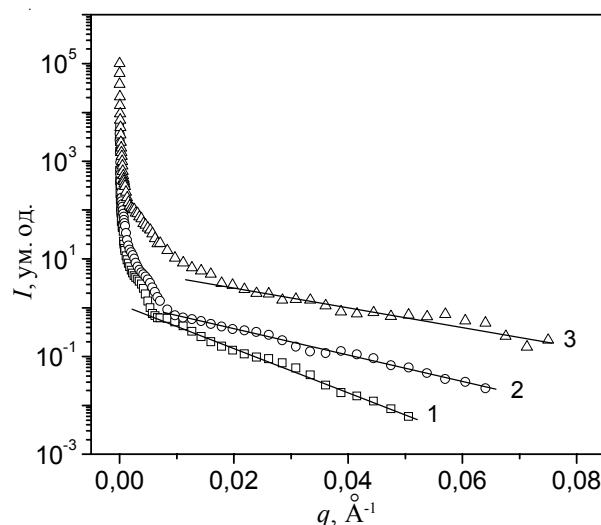


Рис. 3. Криві МКРПП у координатах рівняння (2) для систем на основі ППГ, які містять: 0,5 (1); 1,5 (2) та 2,5 % ВНТ (3)

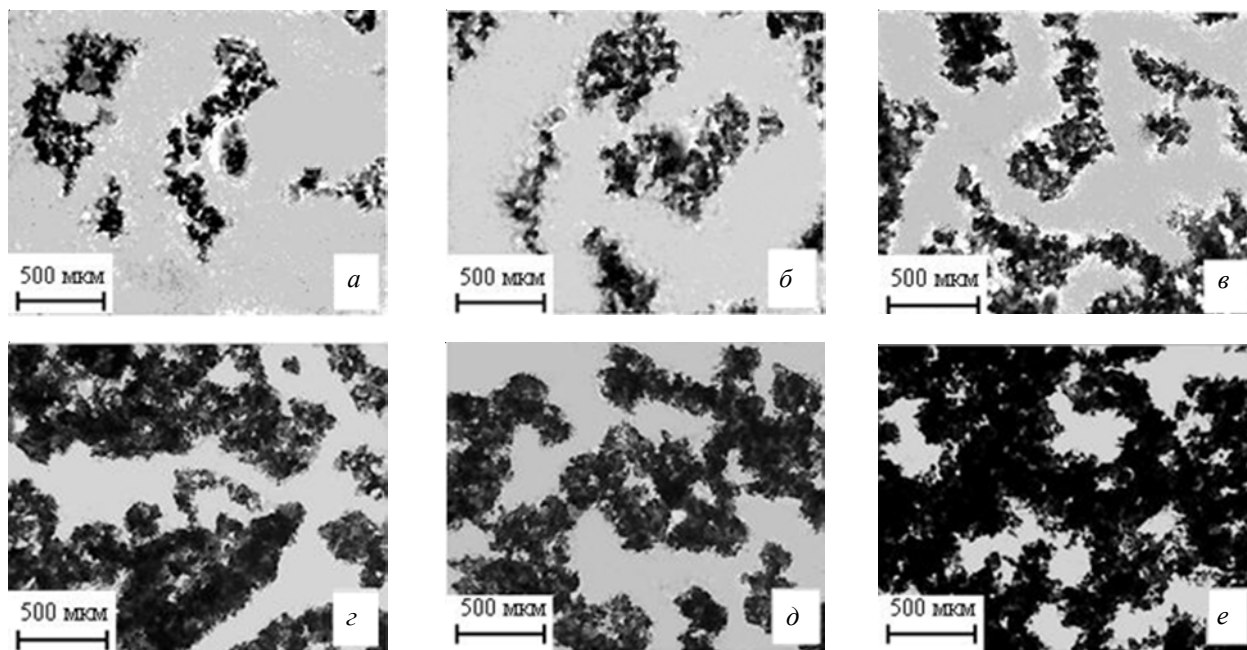


Рис. 4. Мікрофотографії нанокompозитів ППГ–ВНТ. Вміст нанотрубок: 0,075 (а); 0,10 (б); 0,30 (в); 0,40 (г); 0,50 (д) і 0,75 % (е)

Інваріант Порода характеризує інтегральну інтенсивність розсіяння рентгенівських променів двофазною системою і безпосередньо пов'язаний із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) у її об'ємі:

$$Q \propto \langle \Delta \rho^2 \rangle, \quad (4)$$

де: $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)$, при цьому φ_1 , φ_2 та ρ_1 , ρ_2 – об'ємні частки та електронні густини мікрообластей у двофазній системі. Розраховані значення інваріанта Порода наведені у таблиці. Видно, що зі збільшенням вмісту наповнювача у системі ступінь гетерогенності системи зростає. Найбільший рівень гетерогенності спостерігали для системи, яка містить 2,5 % ВНТ. Зростання інваріанта Порода зі збільшенням вмісту ВНТ вказує на утворення у системі ППГ–ВНТ більшої кількості мікрообластей гетерогенності, які мають вищу електронну густину. Такий ефект пояснюється високою агрегаційною здатністю ВНТ, які при щільному пакуванні завдяки багатократному перекриттю, утворюють області з високою електронною густиною.

На рис. 4 наведені мікрознімки для нанокompозитів ППГ–ВНТ, з яких видно, що системи ППГ–ВНТ характеризуються фрактальною структурою. На мікрознімках також видно, що утворені структури з ВНТ складаються з двох типів кластерів: “розпушених” (контакти нанотрубок в агрегаті відбуваються через прошарки олігомеру) та “щільних” (прямі контакти нанотрубок в агрегаті). З аналізу даних МКРПП і мікроскопії випливає, що розпушені кластери на рис. 4 – поверхнево-фрактальні структури 1-го ієрархічного рівня. Більш щільні кластери, утворені шляхом агрегації ВНТ, – масово-фрактальні структури 2-го ієрархічного рівня.

З рис. 4а–в видно, що за відносно невеликого вмісту ВНТ, нанотрубки утворюють поодинокі кластери, які не з'єднуються між собою. За концентрації приблизно 0,4 % ВНТ (рис. 4г) починають формувати великі агломерати. При досягненні концентрації 0,5 % фрактальні структури з ВНТ з'єднуються між собою та утворюють неперервний кластер, як показано на рис. 4д. За концентрації, більшої за 0,5 % (рис. 4е), кластери ВНТ починають рости, при цьому спостерігається значна агрегація та утворення щільних масово-фрактальних агрегатів. При подальшому зростанні вмісту наповнювача ВНТ утворюють все більше неперервних провідних каналів, тобто формується перколяційна сітка, що приводить до різкої зміни властивостей системи.

Висновки.

У результаті проведених досліджень вивчено особливості структурування ВНТ у полімерній матриці на основі поліпропіленгліколю. Методом малокутового розсіяння рентгенівських променів для досліджуваних нанокompозитів була зафіксована дворівнева фрактальна агрегація. Встановлено, що фрактали першого структурного рівня агрегації для досліджуваних систем – поверхневі, а фрактали другого рівня – масові. При збільшенні вмісту наповнювача у системі фрактальна розмірність агрегатів першого структурного рівня зростає і досягає значення 3, що вказує на утворення поверхнево-фрактальних агрегатів з найбільш шорсткою поверхнею. Значення фрактальної розмірності для масово-фрактальних структур другого ієрархічного рівня для системи ППГ–ВНТ змінюється від 2,5 до 2,9, що свідчить про утворення сітки з кластерів нанотрубок та ущільнення таких масово-фрактальних агрегатів зі

збільшенням вмісту ВНТ. Використовуючи підхід Гіньє, розраховано розміри пор, які утворюються між окремими нанотрубками при їх агрегації та є опосередкованою характеристикою щільності упаковки ВНТ у наноккомпозиті. Показано, що розмір “пор”, які утворюються між окремими нанотрубками при їх агрегації, зменшувався з 6,2 до 4,7 нм при збільшенні вмісту

наповнювача. Така тенденція залежності діаметра пор від вмісту нанотрубок вказує на ущільнення структур з ВНТ і визначальну роль процесів агрегації ВНТ при утворенні структури полімерних наноккомпозитів на основі ППГ. Методом оптичної мікроскопії встановлено, що системи ППГ–ВНТ характеризуються фрактальною структурою.

Література

1. Paul D.R., Robeson L.M. // *Polymer*. – 2008. – **49**. – P. 3187-3204.
2. Liff S.M., Kumar N., McKinley G.H. // *Nat. Mater.* – 2007. – **6**. – 76-83.
3. Лисенков Е.А., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. // *Фізична інженерія поверхні*. – 2014. – **12**, №2. – С. 223-231.
4. Zhu J., Kim J., Peng H., Margrave J.L., Khabashesku V.N., Barrera E.V. // *Nano Lett.* – 2003. – **3**. – 1107-1113.
5. Лисенков Е.А., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. // *Фізична інженерія поверхні*. – 2014. – **12**, №1. – С. 31-38.
6. Garcia-Gutierrez M.C., Nogales A., Hernandez J.J., Rueda D.R., Ezquerro T.A. // *Opt. Pura Apl.* – 2007. – **40**, №2. – P. 195-200.
7. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. // *Журн. прикл. химии*. – 2005. – **78**, №6. – С. 938-944.
8. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
9. Vonk C.G. *FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data*. – Geleen: DSM, 1974. – 83 p.
10. Cameron N., Cowie J.M.G., Ferguson R., Gomez Ribelles J.L., Estelles J. // *Europ. Polym. J.* – 2002. – **38**. – P. 597-605.
11. Beaucage G. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1995. – **28**. – P. 717-728.
12. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. *Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры (ч. II)*. – Киев: Академперіодика, 2004. – 112 с.
13. Schaefer D.W., Zhao J., Janis M. Brown J. M., Anderson D.P., Tomlin D.W. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **375**. – P. 369-375.
14. Sen D., Dasgupta K., Bahadur J., Mazumder S., Sathiyamoorthy D. // *Pramana J. Phys.* – 2008. – **71**, №5. – P. 971-977.
15. Martin J.E., Hurd A.J. // *J. Appl. Cryst.* – 1987. – **20**. – P. 61-78.
16. Гинье А. *Рентгенография кристаллов. Теория и практика*. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
17. Mudry S., Kulyk Yu. // *Phys. Chem. Solid State*. – 2010. – **11**, №1. – P. 252-254.
18. Hough L.A., Islam M.F., Hammouda B., Yodh A.G., Heiney P.A. // *Nano Letters*. – 2006. – **6**, №2. – P. 313-317.
19. Bulavin L.A., Savenko V.S., Lebovka N.I., Kuklin A.I., Soloviov D.V., Ivankov O.I. // *Ядерна фізика та енергетика*. – 2013. – **14**, №4. – С. 372-376.
20. Porod G. *General theory // Small-angle X-ray scattering / Ed. By O. Glatter, O. Kratky*. – London: Acad. Press. – 1982. – P. 17-51.

Надійшла до редакції 12 травня 2015 р.

Структурные особенности полимерных наноккомпозитов на основе полипропиленгликоля и углеродных нанотрубок

Э.А. Лысенков¹, В.В. Клепко², Ю.В. Яковлев², С.И. Бохван², Н.Н. Миненко², Н.В. Рухайло²

¹Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского
24, ул. Никольская, Николаев, 54030, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и оптической микроскопии исследована структура систем на основе полипропиленгликоля и углеродных нанотрубок. Процессы структурообразования таких систем могут быть описаны в рамках модели с двухуровневой фрактальной агрегацией. Показано, что фракталы первого структурного уровня агрегации для исследуемых систем являются поверхностными, а фракталы второго уровня – массовыми. Установлено, что при увеличении содержания углеродных нанотрубок в системе происходит уплотнение их структуры.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, фрактальные структуры, агрегация.

Structural features of polymer nanocomposites based on polypropylene glycol and carbon nanotubes

E.A. Lysenkov¹, V.V. Klepko², Yu.V. Yakovlev², S.I. Bohvan², M.M. Minenko², M.V. Ruhaylo²

¹Mykolayiv National University named after V.O. Sukhomlinskiy
24, Nikolska Str., Mykolayiv, 54030, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine
48, Kharkivske highway, Kyiv, 02160, Ukraine

The structure of systems based on polypropylene and carbon nanotubes was studied by small-angle X-ray scattering and optical microscopy. Processes of structure formation of such systems can be described in terms of a two-level model with fractal aggregation. It is shown that fractals of the first structural level are surface fractals, and the second one - the mass fractals. It is found that the structure of carbon nanotubes compacted with increasing of its content in the system. .

Keywords: carbon nanotubes, small angle X-ray scattering, fractal structures, aggregation.