

07,14

## Влияние поперечных $\pi-\pi$ -связей на формирование свойств высокомодульных волокон углеродных нанотрубок

© Г.В. Козлов, И.В. Долбин

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

E-mail: i\_dolbin@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2022 г.

Принята к публикации 19 апреля 2022 г.

Предложена теоретическая модель, трактующая увеличение модуля упругости волокон из углеродных нанотрубок при введении поперечных  $\pi-\pi$ -связей между отдельными нанотрубками в волокне. Показано, что на модуль упругости волокна влияют три фактора, а именно, модуль упругости исходных нанотрубок, уровень взаимодействия между отдельными нанотрубками в волокне и его аспектное отношение, т.е. отношение длины волокна к его диаметру. В точке перехода указанных взаимодействий от отталкивания к притяжению модуль упругости волокна достигает величины соответствующего показателя для отдельной углеродной нанотрубки, а в области взаимодействий притяжения превышает его. Базовым фактором для жесткости волокон углеродных нанотрубок является их структура, характеризуемая фрактальной размерностью.

**Ключевые слова:** волокно, углеродные нанотрубки,  $\pi-\pi$ -связи, взаимодействия нанотрубок, структура, модуль упругости, фрактальная размерность.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52697.261

### 1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) в силу своих выдающихся механических, тепловых и электрических свойств являются одним из наиболее перспективных нанонаполнителей для создания высокомодульных и высокопрочных полимерных нанокомпозитов для применения в инновационных отраслях промышленности [1]. С этой целью широко используются волокна из большого числа однонаправлено выстроенных УНТ [2]. Однако, полученные таким способом волокна УНТ показали гораздо более низкие механические характеристики по сравнению с отдельными УНТ, что обусловлено слабыми взаимодействиями между УНТ в волокне и неоднородностью напряжения [3,4]. Поэтому было разработано довольно много технологических методов, позволяющих усилить указанные взаимодействия [5]. Так, авторы [6] для этой цели использовали реакцию инфильтрованного 1,5-гексадиена при облучении ультрафиолетовым светом. В работе [7] были введены водородные связи между отдельными УНТ в волокне инфильтрацией поливинилового спирта с относительно высоким его содержанием (до 19 mass%). Этот перечень различных методов усиления взаимодействий между отдельными УНТ в их волокне можно продолжить [8,9]. Однако, все указанные методы, хотя и улучшают механические свойства волокон УНТ, но требуют достаточно жестких условий их получения, например, высоких температур. Устранить этот недостаток позволяет предложенный авторами [5] метод, использующий образование поперечных  $\pi-\pi$ -связей между отдельными УНТ в их волокне с помощью реакции сложного эфира N-гидросуксинимида

1-пирен масляной кислоты (ПСЭ) и 1-аминопирена (АП) при комнатной температуре. Применение этого метода позволяет повысить как модуль упругости, так и прочность волокон УНТ [5].

Несмотря на очевидные технологические достижения в создании высокомодульных волокон УНТ и полимерных нанокомпозитов на их основе, теоретический базис в этих работах представлен явно недостаточно. Так, в настоящее время отсутствуют количественная модель взаимодействий между отдельными нанотрубками в волокне, оценка предельно достижимых величин механических характеристик таких волокон, их структурный анализ и т.д. Поэтому целью настоящей работы является теоретический анализ улучшения механических показателей волокон УНТ при введении поперечных  $\pi-\pi$ -взаимодействий между отдельными нанотрубками в волокне инфильтрацией в них смеси ПСЭ-АП и предсказание возможности реализации в них предельных величин модуля упругости (сравнимых с этим показателем для отдельных УНТ). В качестве экспериментальных данных для подтверждения корректности предложенной теоретической модели использованы результаты работы [5] для волокон из выстроенных УНТ, полученных методом химического осаждения паров (CVD) газообразного ацетилена с последующей их вытяжкой и пропиткой диметилформамидом, ПСЭ и АП с промежуточной сушкой между стадиями пропитки (инфильтрации). Модуль упругости  $E_{fl}$  указанных волокон УНТ определен с использованием прибора Shimadzu AGS-X Tester по моде одноосного растяжения при температуре 293 К и скорости ползуна 0.4 mm/min. Диаметр исследу-

дуемых волокон определен с помощью сканирующей электронной микроскопии [5].

## 2. Результаты и обсуждение

Прежде всего следует отметить, что эффект обработки (вытяжки и инфильтрации) волокон УНТ в работе [5] оценивался по величине достигаемых конечных характеристик этих волокон (модуля упругости, вязкости, электропроводности, прочности). Такой способ является чисто практическим и не дает возможности оценить факторы, влияющие на эти характеристики, и их предельно достижимые значения. Очевидно, что для теоретического анализа полученных конечных результатов необходимо использование количественных значений факторов, их определяющих. Особенно это относится к уровню взаимодействий нанотрубок в волокне, как отмечалось выше. Для этой цели можно использовать следующее уравнение [1]:

$$\frac{1}{E_{fl}} = \frac{1}{E_{CNT}} + \frac{10}{3G} \left( \frac{D_{fl}}{L_{fl}} \right)^2 \quad (1)$$

где  $E_{fl}$  и  $E_{CNT}$  — модули упругости волокна и отдельной нанотрубки, соответственно,  $G$  — модуль сдвига,  $D_{fl}$  и  $L_{fl}$  — диаметр и длина волокна, соответственно.

Модуль сдвига  $G$  учитывает смещение (сдвиг) УНТ, входящих в состав волокна, друг относительно друга и поэтому может служить показателем уровня взаимодействий между этими УНТ — чем больше величина  $G$ , тем выше уровень взаимодействий.

Структуру волокна УНТ можно охарактеризовать его фрактальной размерностью  $D_f$ , которая определяется с помощью следующего уравнения [10]:

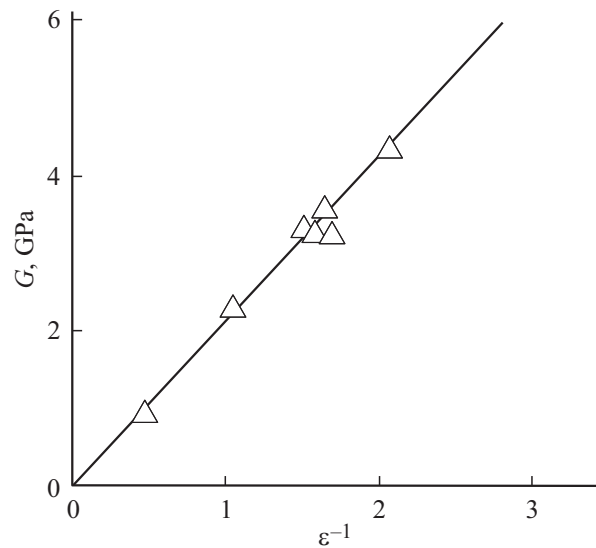
$$E_{fl} = 17D_f^2 E_m, \quad (2)$$

где  $E_m$  — модуль упругости матричного (в рассматриваемом случае — инфильтрованного) полимера, который для ПСЭ равен  $\sim 3.5$  ГПа [5].

Оценки согласно уравнению (2) показали, что для волокна УНТ без обработки  $D_f = 0.64$ ; для волокна, обработанного диметилформамидом,  $D_f = 1.04$  и для волокон УНТ с инфильтрованной смесью ПСЭ-АП при разной концентрации этой смеси  $D_f$  варьируется в пределах 1.20–1.35. Знание структуры волокна, характеризующейся размерностью  $D_f$ , позволяет использовать еще один способ оценки взаимодействий между УНТ в волокне с помощью параметра  $\varepsilon$ , который определяется следующим образом [11]:

$$\varepsilon = \frac{2 - D_f}{D_f}. \quad (3)$$

Величина  $\varepsilon = 0$ , достигаемая при  $D_f = 2.0$ , означает отсутствие взаимодействий между УНТ в волокне,  $\varepsilon > 0$ , т.е. при  $D_f < 2$ , определяет взаимодействия отталкивания между УНТ и  $\varepsilon < 0$  при  $D_f > 2$  дает критерий взаимодействий притяжения между отдельными



**Рис. 1.** Зависимость модуля сдвига волокон УНТ  $G$  от параметра взаимодействия  $\varepsilon$  для волокон УНТ/ПСЭ-АП. Точки соответствуют экспериментальным данным. Прямая линия показывает линейную корреляцию параметров  $G$  и  $\varepsilon^{-1}$ .

УНТ в волокне. Отметим, что для рассматриваемых волокон  $D_f$  всегда меньше 2 и это означает, что для них реализуются только взаимодействия отталкивания между УНТ.

На рис. 1 приведена зависимость модуля сдвига  $G$  от обратной величины  $\varepsilon$  для рассматриваемых волокон УНТ. Как и следовало ожидать для параметров, характеризующих один и тот же процесс взаимодействия между отдельными УНТ в волокне, они связаны между собой корреляцией, которую аналитически можно выразить следующим образом:

$$G = 2\varepsilon^{-1}, \text{ ГПа}. \quad (4)$$

Уравнение (4) предполагает рост  $G$  по мере снижения  $\varepsilon$ , т.е. при ослаблении взаимодействий отталкивания между отдельными УНТ в их волокне. В работе [1] было указано, что типичное значение  $G$  равно 1 ГПа и согласно уравнению (3) эта величина  $G$  соответствует значению  $\varepsilon = 2$ , т.е. достаточно сильным взаимодействиям отталкивания между УНТ в волокне. Другими словами, величина  $G = 1$  ГПа соответствует немодифицированным волокнам УНТ.

Сочетание уравнений (1) и (4) позволяет получить следующее соотношение между модулем упругости волокон УНТ  $E_{fl}$  и параметром взаимодействия УНТ в их волокне  $\varepsilon$ :

$$\frac{1}{E_{fl}} = \frac{1}{E_{CNT}} + 0.0167\varepsilon\alpha^{-2}, \quad (5)$$

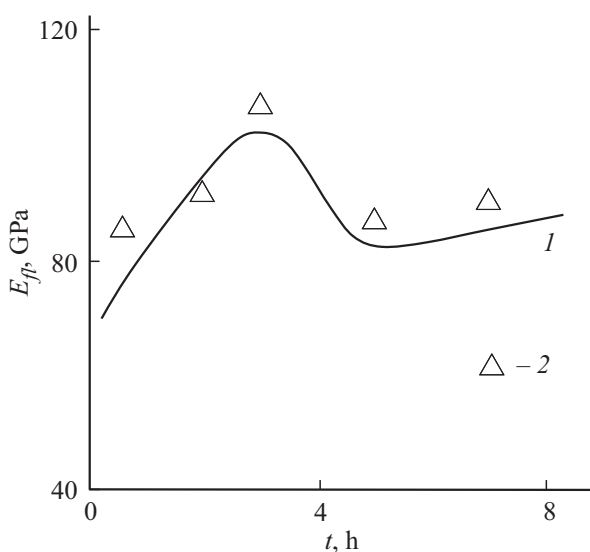
где  $\alpha$  — степень анизотропии волокна УНТ, равная отношению  $L_{fl}/D_{fl}$ , величину  $E_{CNT}$  для УНТ, полученную методом CVD, можно принять равной 600 ГПа [12], а величину  $\alpha \approx 10$  [5].

Уравнение (5) позволяет определить три фактора, контролирующих величину модуля упругости волокна, состоящего из УНТ. Во-первых, чем выше модуль упругости исходных отдельных УНТ  $E_{CNT}$ , тем больше величина  $E_{fl}$ . Во-вторых, чем слабее взаимодействия отталкивания между отдельными нанотрубками в волокне, тем выше его модуль упругости  $E_{fl}$ . И, в третьих, к такому же эффекту приводит повышение степени анизотропии волокна, причем влияние  $\alpha$  на величину  $E_{fl}$  достаточно сильное в силу квадратичной зависимости  $E_{fl}$  от  $\alpha$  (уравнения (1) и (5)).

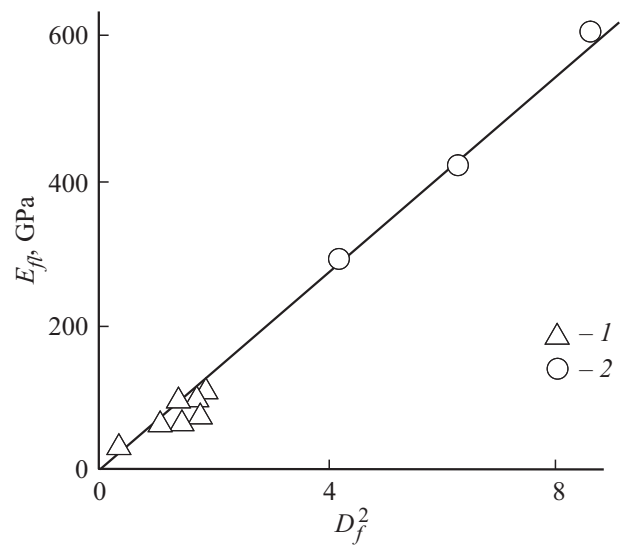
Уравнение (5) демонстрирует, что условие  $E_{fl} = E_{CNT}$  реализуется при  $\varepsilon = 0$  или  $D_f = 2$ . Кроме того, при максимально возможном для трехмерного объемлющего евклидова пространства значении  $D_f = 3$  может быть получено условие  $E_{fl} > E_{CNT}$ . Для рассматриваемых волокон УНТ переход от положительных величин  $\varepsilon$  к отрицательным, т.е. переход взаимодействий отдельных УНТ в волокне от отталкивания к притяжению, приводит к повышению  $E_{fl}$  примерно на 30 GPa или приблизительно на 5%.

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных теоретически согласно уравнению (5) зависимостей модуля упругости волокон УНТ  $E_{fl}$  от продолжительности выдержки  $t$  в растворе ПСЭ-АП. Как следует из этого сравнения, получено хорошее как количественное (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 7,8%), так и качественное (тенденции изменения теоретической и экспериментальной зависимостей  $E_{fl}(t)$  полностью согласуются) соответствие теоретической модели и эксперимента.

И в заключение следует напомнить важное для прогнозирования свойств волокон из УНТ обстоятельство.



**Рис. 2.** Сравнение рассчитанных теоретически согласно уравнению (5), (1) и полученных экспериментально (2) зависимостей модуля упругости волокон УНТ  $E_{fl}$  от продолжительности  $t$  их выдержки в растворе ПСЭ-АП.



**Рис. 3.** Зависимость модуля упругости  $E_{fl}$  волокон УНТ/ПСЭ-АП (1) и УНТ/БМИ (2) от фрактальной размерности  $D_f$  структуры этих волокон.

Как известно [13], в случае полимерных нанокомпозитов их модуль упругости при фиксированном содержании нанонаполнителя определяется только структурой нанонаполнителя в полимерной матрице, характеризуемой фрактальной размерностью агрегатов нанонаполнителя. В этом случае повышение  $D_f$  определяет рост модуля упругости. Эта же закономерность справедлива и для высокомодульных нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, в которых УНТ представлены в виде волокон из выстроенных УНТ [14]. На рис. 3 приведена зависимость  $E_{fl}(D_f^2)$  (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линейризации) для рассматриваемых волокон и волокон нанонаполнителя в нанокомпозитах углеродные нанотрубки/бисмалеимид (УНТ/БМИ) [14], которая оказалась линейной и общей для двух указанных наноматериалов. Отметим, что при приближении размерности  $D_f$  к своей максимальной величине 3 значение  $E_{fl}$  приближается к  $E_{CNT}$ , т.е. достигается предельная величина  $E_{fl}$  для углеродных нанотрубок, полученных методом CVD ( $E_{CNT} \approx 600$  GPa [12]).

### 3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложена количественная модель, трактующая рост модуля упругости волокон углеродных нанотрубок, обусловленный усилением поперечных  $\pi$ - $\pi$ -связей между отдельными нанотрубками в волокне. Указанная модель фиксирует три фактора, влияющих на модуль упругости волокна  $E_{fl}$ : модуль упругости исходных нанотрубок, уровень взаимодействия между отдельными нанотрубками в волокне и аспектное отношение волокна, выраженное для него отношением длина/диаметр. При переходе

взаимодействий углеродных нанотрубок в волокне от отталкивания к притяжению модуль упругости волокна достигает соответствующего значения для отдельной нанотрубки, а в случае взаимодействий притяжения превышает его. Основным и сильно влияющим на модуль упругости волокон углеродных нанотрубок фактором служит их структура, характеризуемая ее фрактальной размерностью.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.В. Елецкий. Успехи физ. наук **177**, 233 (2007).
- [2] A. Mikhalech, J.J. Vilatela. Carbon **150**, 191 (2019).
- [3] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong. Adv. Mater. **18**, 1505 (2006).
- [4] W. Ma, L. Liu, R. Yang, T. Zhang, L. Song. Adv. Mater. **21**, 603 (2009).
- [5] X. Liang, Y. Gao, J. Duan, Z. Liu, S. Fang, R.H. Baughman, L. Liang, Q. Cheng. Carbon **150**, 268 (2019).
- [6] S. Boncel, R.M. Sundaram, A.H. Windle, K.K.K. Koziol. ACS Nano **5**, 9339 (2011).
- [7] K. Liu, Y.H. Sun, X.Y. Lin, R.F. Zhou, J.P. Wang, S.S. Fang. ACS Nano **4**, 5827 (2010).
- [8] Y.O. Im, S.H. Lee, T. Kim, J. Park, J. Lee, K.H. Lee. Appl. Surf. Sci. **392**, 342 (2017).
- [9] X. Lu, N. Hiremathi, K. Hong, M.C. Evora, V.H. Ranson, A.K. Naskar. Nanotechnology **28**, 145603 (2017).
- [10] Г.В. Козлов, П.Г. Ризванова, И.В. Долбин, Г.М. Магомедов. Изв. вузов. Физика **62**, 112 (2019).
- [11] Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов. Физикохимия наноконструкций полимер-углеродные нанотрубки. Изд-во „Спутник +“, М. (2020). 292 с.
- [12] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman. Adv. Funct. Mater. **16**, 1608 (2006).
- [13] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов. ФТТ **57**, 961 (2015).
- [14] G.V. Kozlov, I.V. Dolbin, Yu.N. Karnet, A.N. Vlasov. Nanosci. Technology: An Int. J. **11**, 275 (2020).

Редактор Д.В. Жуманов