

UDC 544

Panchenko A.N. Investigation of composites based on polymer compounds with carbon nanotubes

Исследование композитов на основе соединений полимера с углеродными нанотрубками

Panchenko Alexandra Nikolaevna,

Master's Student, Volgograd State University, Volgograd, Russia

Панченко Александра Николаевна,

магистрант, Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

Abstract. *In this paper, the interaction of a polymer, pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN), with single-walled carbon nanotubes (CNTs) of type (3,3) is investigated. The interaction between PPAN and CNT was modeled using different nanotube orientations: parallel-longitudinal, parallel-transverse, and perpendicular. The calculation results (calculations were carried out by two methods, the DFT method with a B3LYP potential and a semi-empirical PM6) showed that stable complexes are formed only with a perpendicular orientation of the CNT, which is confirmed by the presence of chemical bonds and a significant decrease in the band gap compared with pure PPAN. The data obtained highlight the potential of using carbon nanotubes to improve the properties of polymer composites.*

Keywords: *pyrolyzed polyacrylonitrile, carbon nanotubes, molecular cluster, polymer composites, chemical adsorption, energy calculations, band gap, stable complexes, interaction, nanomaterials.*

Аннотация. В данной работе исследуется взаимодействие полимера - пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) с одностенными углеродными нанотрубками (УНТ) типа (3,3). Взаимодействие между ППАН и УНТ моделировалось с использованием различных ориентаций нанотрубки: параллельно-продольной, параллельно-поперечной и перпендикулярной. Результаты расчетов (расчеты проводились двумя методами методом DFT с потенциалом B3LYP и полужэмпирическим PM6) показали, что стабильные комплексы образуются только при перпендикулярной ориентации УНТ, что подтверждается наличием химических связей и значительным снижением ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН. Полученные данные подчеркивают потенциал использования углеродных нанотрубок для улучшения свойств полимерных композитов.

Ключевые слова: *пиролизованный полиакрилонитрил, углеродные нанотрубки, молекулярный кластер, полимерные композиты, химическая адсорбция, энергетические расчеты, ширина запрещенной зоны, стабильные комплексы, взаимодействие, наноматериалы.*

Рецензент: Торопцев Василий Владимирович - кандидат технических наук, доцент.
ФГБОУ ВО «РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева»

Современные материалы с улучшенными механическими и электрическими свойствами играют ключевую роль в различных отраслях, включая электронику, энергетику и медицину [1]. Пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН) является одним из таких материалов, обладающим высокой термостойкостью и прочностью [2]. В последние годы углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая прочность, легкость и отличная проводимость. Взаимодействие ППАН с УНТ может привести к созданию новых полимерных композитов с улучшенными характеристиками [3-12].

В работе рассматривается молекулярный кластер слоя пиролизованного полиакрилонитрила, состоящий из 118 атомов: 72% составляют атомы углерода, 17,8% - атомы азота и 10,2% - атомы водорода (рис. 1), который взаимодействовал с наполнителем - одностенными углеродными нанотрубками типа (3,3), кластер которых содержал 60 атомов углерода. Из-за геометрических особенностей кластера ППАН было введено два обозначения для определенности - "вдоль кластера" и "поперек кластера", это четко показано стрелками на рисунке 1.



Рис. 1 Молекулярный кластер пиролизованного полиакрилонитрила.

Процесс взаимодействия нанотрубки с ППАН был смоделирован следующим образом. УНТ приближалась к полимерному слою с шагом 0,1 Å, ориентируясь относительно поверхности следующими способами:

1) параллельно-продольное расположение - трубка ориентирована параллельно вдоль кластера ППАН (рис. 2, а);

2) параллельно-поперечное расположение - трубка ориентирована параллельно поперек относительно границы кластера (рис. 2, б);

3) перпендикулярное расположение - трубка ориентирована перпендикулярно плоскости монослоя ППАН (рис.2, в). Геометрические параметры слоя оптимизировались на каждом этапе.

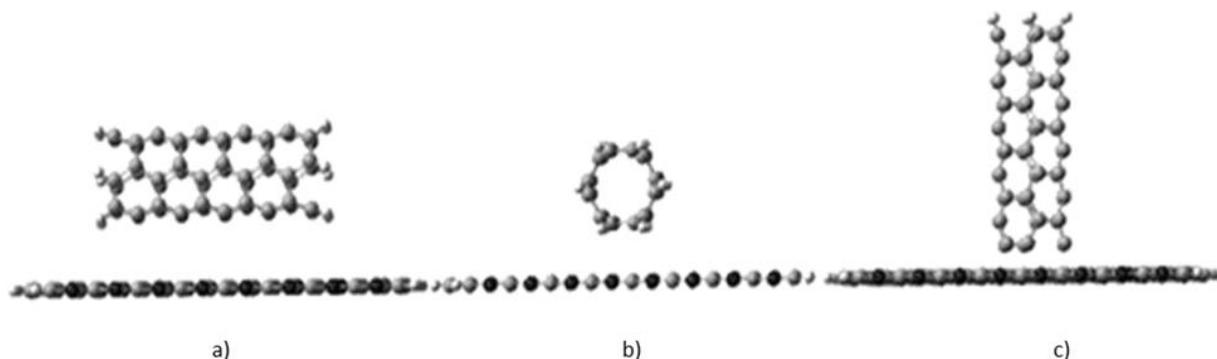


Рисунок 3.2. Ориентация нанотрубки относительно монослоя пиролизованного полиакрилонитрила: а) параллельно-продольное расположение; б) параллельно-поперечное расположение; в) перпендикулярное расположение

При параллельном расположении рассматриваются два положения нанотрубки: А) УНТ ориентирована относительно монослоя боковой гранью, когда углеродные шестиугольники параллельны плоскости ППАН; В) УНТ ориентирована цепочкой атомов углерода, расположенных в вершинах шестиугольников (рис. 3).

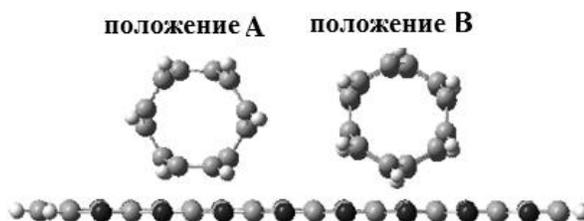


Рисунок 3. Положение УНТ относительно монослоя ППАН при параллельном расположении (А) или (В).

Выполненные расчеты взаимодействия УНТ с монослоем ПАН для случая параллельно-продольной ориентации трубки позволили построить профили потенциальной энергии взаимодействия для двух положений А и В, показанные на рис. 4. Анализ кривых показал, что параллельно-продольная ориентация нанотрубки относительно поверхности ППАН, которая привела бы к созданию стабильного комплекса, невозможна - на кривых отсутствует минимум энергии.

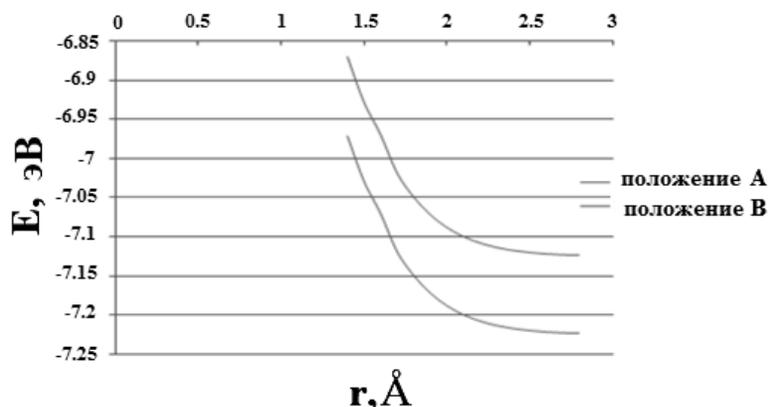


Рисунок 4. Энергетические кривые взаимодействия УНТ с монослоем ПАН методом параллельно-продольной ориентации для двух положений трубки.

Далее были рассмотрены два положения А и В с параллельным расположением нанотрубки относительно монослоя ППАН. УНТ постепенно приближался к поверхности, в результате чего были построены энергетические кривые этого процесса (рис. 5).

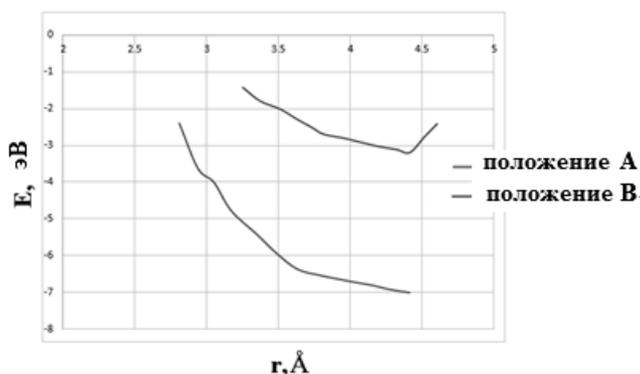


Рисунок 5. Энергетические кривые взаимодействия УНТ с монослоем ПАН методом параллельно-поперечной ориентации для двух положений трубки

Анализ результатов установил возможность существования комплекса "ППАН+УНТ" для положения А (УНТ ориентирован относительно монослоя боковой гранью, когда углеродные шестиугольники параллельны плоскости ППАН): на кривой имеется минимум, соответствующий расстоянию 4,41 Å, энергия взаимодействия составляет 3,19 эВ.

Анализ геометрии систем показал, что приближение нанотрубки к монослою ППАН вызывает изменение плоскостности слоя: слой в области нанотрубки деформируется (изгибается), нанотрубка поворачивается в сторону локализации

атомов азота в слое пиролизованного полиакрилонитрила до тех пор, пока не займет стабильное положение. Угол поворота составлял 7 градусов относительно первоначального расположения УНТ (рис. 6).

Для ориентации УНТ параллельно-поперек в положении В (УНТ ориентирована цепочкой атомов углерода, расположенных в вершинах шестиугольников) на кривых отсутствует минимум, что указывает на невозможность взаимодействия между УНТ и слоем ППАН при таком расположении.

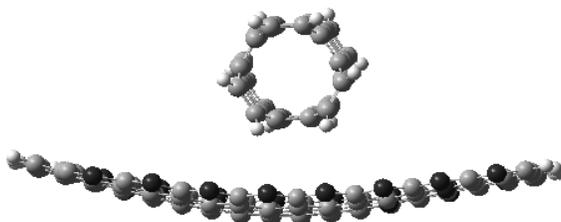


Рис. 6. Изменение геометрии комплекса с параллельным расположением УНТ относительно слоя ПАН, позиция А.

Затем было смоделировано взаимодействие нанотрубки с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила с перпендикулярной ориентацией нанотрубки относительно слоя. Анализ рассчитанной энергетической кривой процесса (рис. 7) установил факт химической адсорбции УНТ на поверхности слоя.

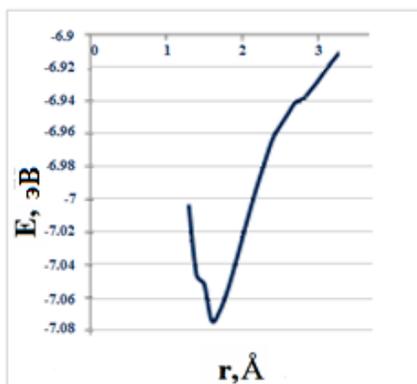


Рисунок 7. Энергетическая кривая взаимодействия УНТ и монослоя ПАН при перпендикулярной ориентации нанотрубки относительно слоя.

Анализ геометрии взаимодействующих полимера и нанотрубки показал следующее. Монослой ППАН начинает изгибаться по направлению к нанотрубке на расстоянии 3,5 Å между ними. После этого образуется химическая связь между атомами углерода нанослоя и нанотрубки, когда расстояние уменьшается до 1,6 Å.

Заключительным этапом является наклон нанотрубки на 10 градусов к нанослою относительно главной оси и образование еще одной связи между атомами углерода. Таким образом, образовались три химические связи C-C, между атомом полимера и трубкой, средняя длина связи составляет 1,59 Å, энергия взаимодействия -7,07 эВ (рис. 8, а).

Далее было рассмотрено соединение второй нанотрубки (3, 3) с адсорбционным комплексом "ППАН+УНТ". Нанотрубка располагалась перпендикулярно трубке, уже сорбированной на монослое полимера, расстояние между нанотрубками составляло 2,5 Å, среднее расстояние до монослоя полимера составляло 4,5 Å. Анализ геометрических параметров процесса поиска стабильного положения нанотрубки относительно комплекса "ППАН+УНТ" показал следующее. Нанотрубка приближается к полимерному слою на 0,5 Å, после чего дальнейшее приближение сопровождается смещением УНТ относительно исходного положения, угол отклонения составил 45 градусов; на расстоянии 2 Å атомы полимера начинают взаимодействовать с граничными атомами УНТ, а именно они двигались навстречу ему. На расстоянии 1,7 Å между атомами нанотрубки и полимера образуются четыре связи C-C, затем наблюдается уменьшение длины связи до значения 1,59 Å, энергия взаимодействия в этом случае составляет 9,53 эВ (рис. 8, б).

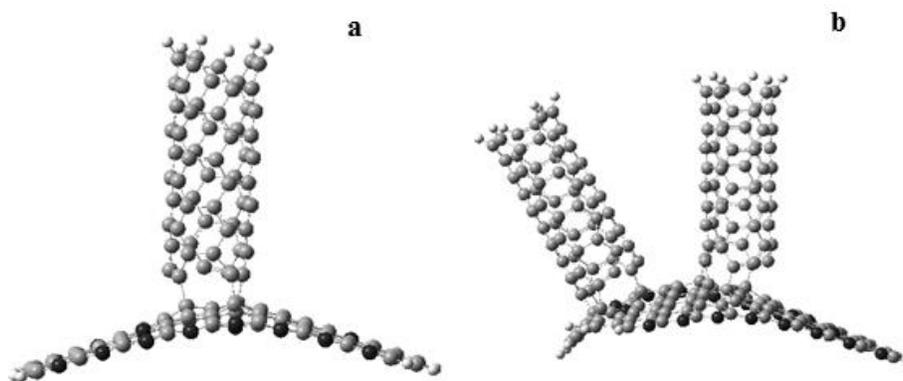


Рисунок 8. Образование адсорбционного комплекса: а) "ПАН+УНТ"; б) "ПАН+2 УНТ"

Теоретические расчеты позволили рассчитать энергию связи полученного нанокompозита (таблица 1). Расчеты проводились двумя методами РМ6 и методом DFT с функционалом В3LYP. Сравнение результатов расчетов показало, что значения энергии связи, энергии взаимодействия, расстояния адсорбции, значение геометрических параметров системы отличаются незначительно. Значения ширины запрещенной зоны, рассчитанные методом РМ6, завышены в несколько раз, и не

совпадают с экспериментальными значениями. Значения энергии связи, сопоставимые со значениями энергии чистого ППАН, доказывают, что полученные адсорбционные комплексы "ППАН+УНТ" стабильны. Было обнаружено, что взаимодействие УНТ с полимером приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с шириной чистого ППАН (Таблица 1). Электронно-энергетические и геометрические характеристики полимерных композитов с УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики полимерных композитов с УНТ: E_{bn} - энергия связи, ΔE - ширина запрещенной зоны, E_{ad} – энергия адсорбции, R_{ad} – среднее расстояние адсорбции.

Структура	Метод	$E_{св}$, эВ	ΔE_g , эВ	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, Å
ППАН	PM6	8,27	5,00		
	B3LYP	9,03	1,19		
УНТ (3,3)	PM6	7,71	5,92		
	B3LYP	8,81	2,54		
ППАН+УНТ (параллельно-поперечное расположение)	PM6	8,08	5,03	-3,61	4,32
	B3LYP	8,98	0,28	-3,19	4,41
ППАН+УНТ (перпендикулярная ориентация)	PM6	8,21	5,43	-7,29	1,54
	B3LYP	8,43	0,37	-7,07	1,59
ППАН+ 2 УНТ (перпендикулярная ориентация)	PM6	8,18	3,7	-10,03	1,55
	B3LYP	8,35	1,05	-9,53	1,59

В результате проведенного исследования было установлено, что взаимодействие молекулярного кластера пиролизованного полиакрилонитрила с одностенными углеродными нанотрубками приводит к образованию стабильных адсорбционных комплексов только при перпендикулярной ориентации нанотрубки. Энергетические расчеты показали, что при этом образуются химические связи между атомами углерода ППАН и УНТ, что подтверждается значительным снижением ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН. Полученные результаты подчеркивают потенциал использования углеродных нанотрубок для улучшения свойств полимерных композитов, что открывает новые возможности для их применения в различных областях. Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию состава и структуры таких композитов для достижения еще более высоких характеристик.

References

1. Multi-scale numerical simulations on piezoresistivity of CNT/polymer nanocomposites / B. Hu, N. Hu, Yu. Li [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. 2012. – Vol. 7, No. 1. P. 1-11. DOI 10.1186/1556-276x-7-402.
2. Давлетова О. А. Структура и электронные характеристики пиролизованного полиакрилонитрила : специальность 05.27.01 "Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах" : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Давлетова Олеся Александровна. – Волгоград, 2010. – 17 с.
3. Крестинин А. В. Эффективность применения углеродных нанотрубок для упрочнения конструкционных полимеров // *Российские нанотехнологии*. – 2019. – Т. 14, № 9-10. – С. 18-34. – DOI 10.21517/1992-7223-2019-9-10-18-34.
4. Zeynalov E. B., Agaguseynova M. M., Salmanova N. I., 2020. Effect of nanocarbon additives on stability of polymer composites. *ChemChemTech*. Vol. 63, No. 11. P. 4-12. DOI 10.6060/ivkkt.20206311.6213.
5. Kudryavtsev P. Beilin D., 2021. Carbon nanotubes (CNT): preparation, properties, polymer and cementitious composites with using CNT review. *Scientific Israel - Technological Advantages*. Vol. 23, No. 3-4. P. 3-54.
6. Zare Y., Rhee K. Y., 2020. Polymer tunneling resistivity between adjacent carbon nanotubes (CNT) in polymer nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 147. P. 109664. DOI 10.1016/j.jpjcs.2020.109664.
7. Minakov A. A., Schick C., 2019. Nanoscale Heat Conduction in CNT-POLYMER Nanocomposites at Fast Thermal Perturbations / A. A. Minakov, // *Molecules*. Vol. 24, No. 15. DOI 10.3390/molecules24152794.
8. Arena A., Taló M., Lacarbonara W., Snyder M. P., 2020. Enhancing flutter stability in nanocomposite thin panels by harnessing CNT/polymer dissipation. Vol. 104. P. 103495. DOI 10.1016/j.mechrescom.2020.103495.
9. Modeling the impact of glass transition on the frequency-dependent complex conductivity of CNT-polymer nanocomposites / X. Xia, Z. Du, J. Zhang [et al.] // *Mechanics of Materials*. 2022. Vol. 165. P. 104195. DOI 10.1016/j.mechmat.2021.104195.
10. Patnaik S. S., Roy T., 2021. Viscoelastic and mechanical properties of CNT-reinforced polymer-based hybrid composite materials using hygrothermal creep. *Polymers and Polymer Composites*. Vol. 29, No. 9_suppl. P. S1386-S1402. DOI 10.1177/09673911211052730.
11. Ma Q., Hao B., Ma P. C., 2022. In-situ characterization on the fracture behavior of three dimensional polymer nanocomposites reinforced by CNT sponge. *Composites Science and Technology*. Vol. 217. P. 109132. DOI 10.1016/j.compscitech.2021.109132.
12. Kallumottakkal M., Hussein M. I., Haik Y., Latef T. B. A., 2021. Functionalized-CNT polymer composite for microwave and electromagnetic shielding. *Polymers*. Vol. 13, No. 22. DOI 10.3390/polym13223907.