

УДК 538.91;539.21

ОБРАЗОВАНИЕ УЗЛОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МАТРИЦЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА РЕШЕТКЕ

© 2021 г. Л. В. Ельникова^{а, *}, А. Н. Озерин^б, В. Г. Шевченко^{б, **}, П. М. Недорезова^с, О. М. Палазник^с, А. Т. Пономаренко^б, В. В. Ской^{д, е}, А. И. Куклин^{д, е, ***}

^аНИЦ “Курчатовский институт” – ИТЭФ им. А.И. Алиханова, Москва, 117218 Россия

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

^сИнститут химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

^дОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^еМосковский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: elnikova@itep.ru

**e-mail: shev@ispm.ru

***e-mail: kuklin@nfj.inr.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Представлен анализ данных по морфологии наночастиц аллотропов углерода в матрице изотактического полипропилена (ИПП), полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов на спектрометре ЮМО на реакторе ИБР2, в ЛНФ им. И.М. Франка ОИЯИ, в г. Дубне Российской Федерации. С помощью пакета программ ATSAS вычислена фрактальная размерность, проведена реконструкция формы и определены геометрические размеры полученных частиц и агрегатов из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в объеме ИПП, взятых в концентрациях 1.2, 2.6 и 8 масс. %. Установлено, что в объеме ИПП нанотрубки формируют фрактальные нанообъекты с грубой шероховатой поверхностью. Композитные системы ИПП/О УНТ являются полидисперсными в значительной степени, нанотрубки скручиваются в витки и узлы и становятся более упакованными, в объеме полимера размеры образовавшихся наночастиц и их агрегатов в несколько раз превышают заложенные при синтезе. Для интерпретации результатов и предсказания возможной морфологии, формирующейся в образцах такого типа, в данной работе применяется модель образования узлов в полимерных материалах, основанная на вычислении асимптотического инварианта Хопфа и фрактальной размерности на решетке. С помощью метода Монте-Карло качественно оценены энергии и вероятности образования узлов.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, полимерные нанокомпозиты, изотактический полипропилен, углеродные нанотрубки, фрактальные агрегаты, топологические инварианты узлов, решеточное моделирование Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S1028096021090041

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиты, допированные наночастицами, составленными из аллотропов углерода, например, из углеродных нанотрубок (УНТ), находят широкое применение в народном хозяйстве как элементы наноэлектроники, спинтроники, оптических и радиотехнических устройств, в биомедицинских приложениях, датчиках и пр. [1].

Получение информации о морфологии наполнителей в ангстремных и нанометровых масштабах в объеме полимера имеет большое значение при характеристике перспективных полимерных композитов, так как внесение наночастиц в матрицу полимера изменяет его физико-химические свойства, в частности, электропроводность, упругие модули и др.

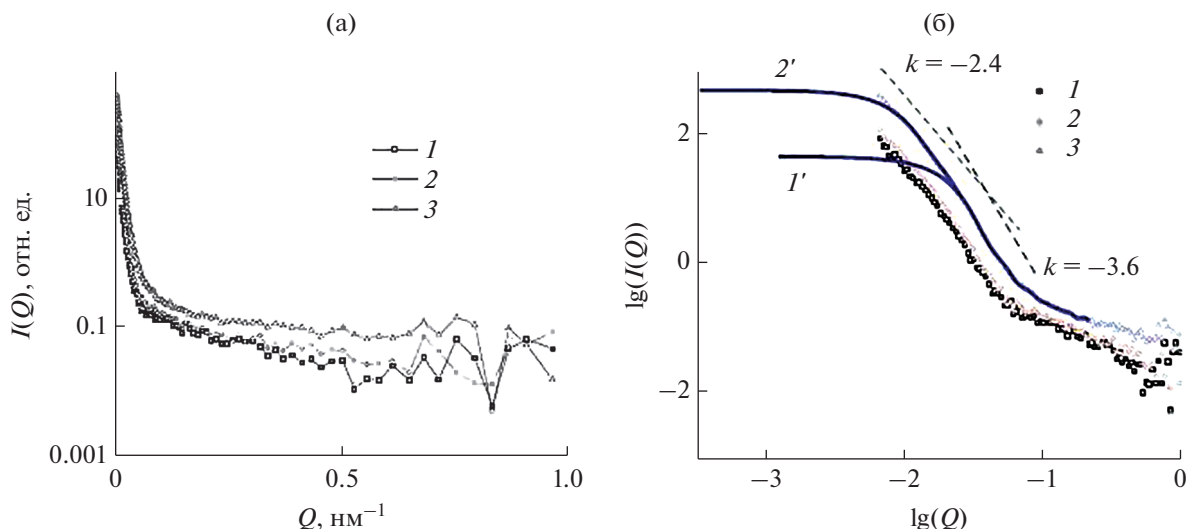


Рис. 1. Экспериментальная интенсивность $I(Q)$ МУРН образцов ОУНТ, масс. %: 1.2 (1), 2.6 (2), 8 (3) в координатах $I-Q$ (а) и $\lg(I(Q))-\lg(Q)$ (б). Здесь k – значения фрактальной размерности. На графиках $\lg(I(Q))-\lg(Q)$ I' – рассеяние от частиц ОУНТ (для простоты указана только одна концентрация ОУНТ 8 масс. %); $2'$ – рассеяние от агрегатов частиц ОУНТ 8 масс. %.

Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) является наиболее информативным, так как позволяет обнаруживать размерные эффекты в масштабах порядка \AA . По сравнению с другими структурными методами, например, растровой электронной микроскопией (РЭМ), МУРН является неразрушающим методом анализа, исключая потерю информации из-за механических повреждений внутренней структуры, возникающих при подготовке образца к измерениям.

Изучаемые системы, состоящие из ОУНТ в матрице изотактического полипропилена с высокой степенью кристалличности, уникальны по своему составу и свойствам. Ранее образцы были синтезированы и исследованы в работах [2, 3] методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, диэлектрической спектроскопии и рентгеновской дифракции. Привлечение метода МУРН связано с необходимостью установить характер агрегации наночастиц в матрице полимера и их распределение по объему, а далее определить влияние этой морфологии на электрические и механические свойства полимерных нанокомпозитов этого типа.

Вместе с тем, для предсказания геометрических особенностей наноструктур в подобных композиционных материалах требуется развитие различных теоретических моделей, раскрывающих происхождение самоорганизованного поведения наполнителей в матрице полимера и их агрегации в структуры с фрактальной размерностью. Для этих

целей к настоящему времени глубоко разработана статистическая теория [4, 5], применяется топологический подход, основанный на теории узлов [6, 7], и методы численного моделирования [8, 9]. Согласно литературным данным топологический анализ таких эффектов, как образование узлов и зацеплений, можно обобщить на многие типы линейных структур и макромолекул, включая ДНК, УНТ и пр.

Данная работа посвящена исследованию нанокомпозитов ИПП с ОУНТ экспериментальным методом малоуглового рассеяния нейтронов и теоретическим моделированием фрактальных размерных особенностей с численным анализом решеточным методом Монте-Карло.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Объектами исследования являлись образцы ИПП с ОУНТ в различных концентрациях 1.2, 2.6 и 8 масс. % (их производство описано в работах [2, 3]), изначально диаметр ОУНТ составлял 1.4 нм, а длина – более 5 мкм.

Измерения кривых МУРН образцов $I(Q) = d\Sigma/d\Omega(Q)$ были выполнены на спектрометре ЮМО на реакторе ИБР2 (ЛНФ им. И.М. Франка ОИЯИ, г. Дубна, Россия) (рис. 1) [10]. Длина волны нейтронов $\lambda = 0.7-6 \text{ \AA}$, поток нейтронов на образце составлял примерно 10^7 нейтрон/(с · см²) [11], диаметр нейтронного пятна на образце был 14 мм. Твердые образцы в форме пленок ИПП и композитов ИПП/ОУНТ были зафиксированы в

Таблица 1. Радиусы гирации наночастиц и агрегатов наночастиц из ОУНТ, рассчитанные с помощью процедуры GNOM пакета ATSAS для различных концентраций ОУНТ в ИПП

Образец ИПП/ОУНТ с концентрацией, масс. %	Радиусы гирации ОУНТ, нм	Радиусы гирации агрегатов ОУНТ, нм
1.2	5.6	12.3
2.6	5.1	17.2
8	5.8	18.2

держателе, который помещался в термобокс. Толщины всех образцов нормировались на толщину пленки ИПП, равную 368 мкм.

В экспериментах МУРН на ЮМО регистрируется счет частиц в зависимости от времени пролета нейтронов через 16 колец двух детекторов. С помощью программы SAS [12] осуществляется пересчет и нормализация счета с использованием калибровочного стандарта известного сечения в зависимости от времени пролета к дифференциальному сечению рассеяния $d\Sigma/d\Omega(Q)$, а также осуществляется нормализация к толщине образца. Вектор рассеяния $Q = 4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$, λ – волновой вектор нейтронов, θ – угол рассеяния. Предварительно оцененная плотность длины рассеяния для образцов лежит в диапазоне $3.84 \times 10^{10} - 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-1}$ [13].

Для анализа экспериментальных кривых МУР использовались процедуры программы ATSAS 2.4 [14]. В качестве рассеяния от контрольного образца, которое вычитали из экспериментальной кривой МУР образцов $I(Q)$, использовалось рассеяние на образце матричного ИПП [15]. После учета рассеяния от контрольного образца экспериментальные кривые МУР характеризуются рассеянием только от неоднородных областей (“рассеивающих частиц”) в системе, имеющей длину рассеяния, отличную от длины рассеяния полимерной матрицы. Для расчета регуляризованных кривых рассеяния $I_{\text{reg}}(Q)$, оптимизированных во всем диапазоне углов рассеяния, функции распределения частиц, интегральных значений радиусов инерции частиц рассеивающей фазы и распределения частиц по размерам, использовалась процедура GNOM пакета ATSAS на основе метода регуляризации по Тихонову [16].

Функция Гинье $\ln(QI(Q)) - Q^2$ в обратном пространстве вычислена методом косвенного преобразования [13, 14], примененного ко всему диапазону экспериментальной кривой рассеяния с использованием процедуры GNOM.

В соответствии с методикой [17, 18], для кривых рассеяния образцов ОУНТ (рис. 1) проведено разделение на две регуляризованные составляю-

щие, которые относятся к рассеянию на частицах ОУНТ и рассеянию на агрегатах частиц ОУНТ.

Из наклона линейной части функции Гинье спектров МУРН вычислены радиусы гирации наночастиц и агрегатов наночастиц ОУНТ (табл. 1).

После реконструкции формы агрегатов нанонаполнителей с помощью процедур DAMMIN и DAMMIF [14] обнаружено, что системы являются полидисперсными; ОУНТ объединяются в объеме ИПП в виде фрактальных плотных агрегатов с неровной поверхностью, размеры которых в несколько раз превышают исходные размеры нанотрубок (рис. 2). Рассчитанные значения доли объемного содержания ОУНТ в форме частиц и в форме агрегатов для всех образцов оказались равными друг другу (~0.5).

Реконструкция формы частиц выполнена без каких-либо дополнительных ограничений, наложенных на ожидаемую симметрию и анизотропию частиц.

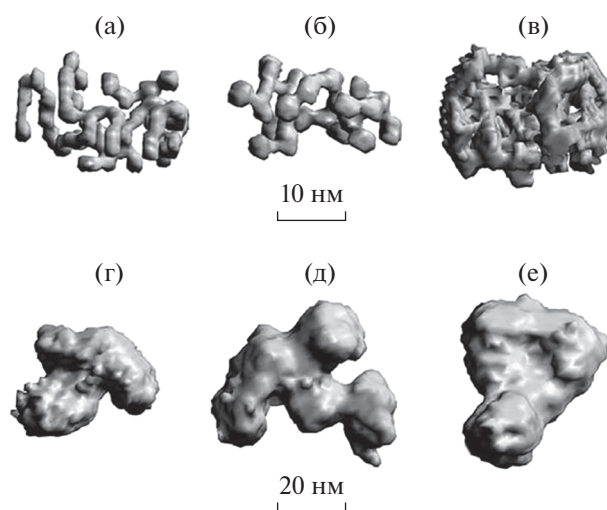


Рис. 2. Форма рассеивающих частиц, рассчитанная из кривой рассеяния частиц ОУНТ (а–в) и агрегатов частиц ОУНТ (д–е) образцов ОУНТ 1.2 масс. % (а, г), образцов ОУНТ 2.6 масс. % (б, д), образцов ОУНТ 8 масс. % (в, е). Визуализация моделью объемных виртуальных (“dummy”) атомов и моделью поверхности, доступной растворителю для частиц и агрегатов ОУНТ соответственно.

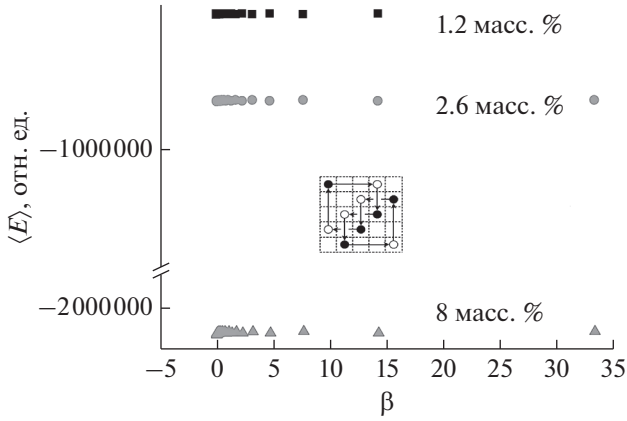


Рис. 3. Зависимость энергии конфигураций для “монопольных” токов по трилистнику от обратной температуры, вычисленная методом Монте-Карло с погрешностью 10^{-5} .

В объеме ИПП нанотрубки скручиваются в клубки и узлы и становятся более упакованными (рис. 2), форму рассеивающих частиц (агрегатов) проще всего интерпретировать как “переплетения” соседних ОУНТ по аналогии с “переплетениями” макромолекул полимера при более высоких концентрациях, чем концентрация кроссовера.

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ УЗЛОВ

Для того, чтобы интерпретировать морфологию обнаруженных наночастиц и агрегатов в объеме ИПП и прогнозировать геометрию поверхности для различных концентраций наполнителей ОУНТ, рассмотрим механизмы скручивания линейных полимеров.

Узлы и зацепления, как топологические дефекты, обуславливают мезоморфизм, подчиняющийся законам сохранения трех топологических инвариантов [19, 20]: инварианту Гаусса, полиному Александера и асимптотическому инварианту Хопфа. Последний аналогичен действующему в магнитной гидродинамике (МГД) [19], описываемой уравнением движения:

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \nabla \times (\nu \times \mathbf{H}) - \nabla \times \nu (\nabla \times \mathbf{H}). \quad (1)$$

Здесь \mathbf{H} – магнитное поле, ν – магнитная вязкость (малая положительная), ν – макроскопическая скорость движения плазмы.

В МГД инвариант Хопфа записывается как

$$h = \int_{\Omega} \mathbf{A} \cdot \mathbf{H} dv, \quad (2)$$

где Ω – полный объем системы, на границе которой $\mathbf{H}_{nl|\partial\Omega} = 0$. \mathbf{A} – вектор-потенциал магнитного

поля \mathbf{H} ($\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$). Доказано [19], что при малых значениях ν h ненулевой, а в асимптотическом приближении является топологическим инвариантом, который единственный сохраняется при перезамыкании.

С другой стороны, используя универсальное определение фрактала:

$$f(R) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j} \theta(R - |x_i - x_j|), \quad (3)$$

где N – общее число точек, x_i – их координаты, θ – ступенчатая функция, можно сформулировать топологию агрегации в терминах калибровочного монополярного газа [21] со связью фрактала с механизмом конфайнмента. Трубка монополярного тока играет роль струны Дирака, а фрактальная размерность $D_f = N_1/N_s$ служит параметром порядка (N_1 – число ребер, N_s – число узлов, принадлежащих кластерам).

Гамильтониан, связанный с потенциалом \mathbf{A} формулы (2), в котором магнитное поле аппроксимируется системой магнитных силовых трубок с внутренним скручиванием, с характеристиками перезамыкания и склеивания, можно записать в виде:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N-1} (r_{i+1} - r_i)^2 + J \sum_{i=1}^N (r_i^2 - b^2)^2 + \mu_i, \quad (4)$$

где r_i – позиция линка на решетке размера N , включающее ориентацию, первое слагаемое имеет смысл взаимодействия ближайших соседей, а второе включает локальные взаимодействия на углах связи [22]; J, b – параметры, химпотенциал μ_i несет смысл среды ИПП, для простоты он выбран постоянным. Выражение (4) сформулировано в духе теории Флори [4]. Монопольные токи в трубке имеют тот же физический смысл, что и в МГД, и протекают по плакетам, натянутым на трилистник (полином Александера 3_1), он выбран при моделировании как простой и ожидаемый в подобных задачах [9]. Статсумма для (4) монополярных токов $Z = \exp(-\hat{H}/\beta)$. Здесь $\beta = 1/Tk_B$ – обратная температура, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Результаты моделирования Монте-Карло на простой кубической решетке размером стороны 96 показаны на рис. 3, 4.

Известно [3, 15], что концентрация ОУНТ порядка 1.68 масс. % соответствует порогу перколяции системы ИПП/ОУНТ, действительно, близкие к порогу концентрации ОУНТ (1.2 и 2.6 масс. %) демонстрируют высокую вероятность скручивания в упорядоченные структуры (узлы) во всем диапазоне температур, при этом структура ком-

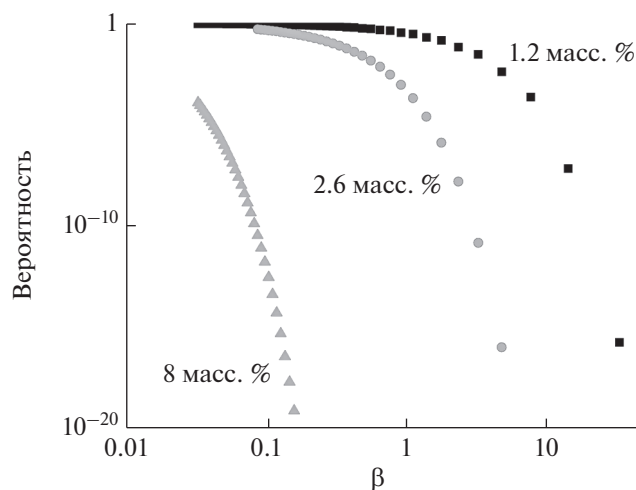


Рис. 4. Зависимость вероятности образования узлов типа трилистника от обратной температуры, вычисленная методом Монте-Карло с погрешностью 10^{-5} .

позита с 1.2 масс. % ОУНТ находится внутри области конфайнмента. Образец с 8 масс. % ОУНТ может демонстрировать скручивание нанотрубок в более сложные узлы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа с программой ATSAS спектров МУРН и моделирование в терминах калибровочной теории являются независимыми методами определения морфологических особенностей систем.

В работе качественно продемонстрировано, что наблюдаемые в экспериментах МУРН объекты с поверхностными фракталами могут различаться типами образуемых узлов в зависимости от концентрации наполнителей. Эти оценки могут быть учтены при синтезе материалов с требуемыми свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ, 2015. 491 с.
2. Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Palaznik O.M., Klyamkina A.N., Shashkin D.P., Gorenberg A. Ya., Krashennnikov V.G., Shevchenko V.G., Arbutov A.A. // Polymer Engineering & Science 2018. V. 58. P. 1461. <https://doi.org/10.1002/pen.24644>
3. Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Klyamkina A.N., Shevchenko V.G., Krashennnikov V.G., Monakhova T.V., and Arbutov A.A. // Polymer Science Series B. 2019. V. 61(2) P. 200. <https://doi.org/10.1134/S1560090419020088>
4. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. N.Y.: Cornell University Press, 1953. 672 p.
5. Гросберг А.Ю., Хохлов А.П. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
6. Teraoka I. Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties. N.Y.: by John Wiley & Sons, 2002. 332 p.
7. Франк-Каменецкий М.Д., Вологодский А.В. // УФН. 1981. Т. 134. № 3. С. 641.
8. Astakhov A.M., Nechaev S.K., Polovnikov K.E. // Polymer Science, Series C. 2018. V. 60. P. S25.
9. Beaton N.R., Eng J.W., Ishihara K., Shimokawa K., Soteros C.E. // Soft Matter. 2018. V. 28. P. 5775. <https://doi.org/10.1039/C8SM00734A>
10. Elnikova L.V., Ozerin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Ponomarenko A.T., Skoi V.V., Kuklin A.I. Spatial structure and aggregation of carbon allotrope nanofillers in isotactic polypropylene composites studied by small-angle neutron scattering; <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2006/2006.07595.pdf>.
11. Kuklin A.I., Rogov A.D., Gorshkova Yu.E., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S., Rogachev A.V., Ivankov O.I., Kutuzov S.A., Soloviov D.V., Gordeliy V.I. // Physics of Particles and Nuclei Letters. 2011. V. 8.2. P. 119. <https://doi.org/10.1134/S1547477111020075>
12. Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., and Kuklin A.I. // J. Physics: Conference Series. 2017. V. 848. P. 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
13. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
14. Petoukhov M.V., Franke D., Shkumatov A.V., Tria G., Kikhney A.G., Gajda M., Gorba C., Mertens H.D.T., Konarev P.V., Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 342. <https://doi.org/10.1107/S0021889812007662>
15. Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Kovalchuk A.A., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Muradyan V.E. // J. Applied Polymer Sci. 2013. V. 127. P. 904. <https://doi.org/10.1002/app.37837>
16. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 284 с.
17. Ozerin A.N., Kurkin T.S., Ozerina L.A., Dolmatov V.Yu. // Crystallogr. Rep. 2008. V. 53. № 1. P. 60. <https://doi.org/10.1134/S1063774508010070>
18. Shtykova E.V. // Nanotechnologies in Russia. 2015. V. 10. № 5–6. P. 408. <https://doi.org/10.1134/S1995078015030155>
19. Монастырский М.И., Сасоров П.Н. // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. 2014. Т. 11. № 2. С. 63.
20. Monastyrsky M., Nechaev S. in Knots'1996. Proceedings of the Fifth International Research Institute of Mathematical Society of Japan. Int. Conf. Center. Tokyo. 22–26 July 1996. Ed. Suzuki. S. Singapore: World Sci. Publisher. 1997. P. 147.
21. Поликарпов М.И. // УФН. 1995. Т. 165. №. 6. С. 627.
22. Chernodub M.N., Hu S., Niemi A.J. // Phys. Rev. E. 2010. V. 82. P. 011916.

Knotting of Carbon Nanotubes in Isotactic Polypropylene Matrix Due to the Results of Small-Angle Neutron Scattering and Lattice Numerical Modeling

L. V. Elnikova^{1,*}, A. N. Ozerin², V. G. Shevchenko^{2,**}, P. M. Nedorezova³,
O. M. Palaznik³, A. T. Ponomarenko², V. V. Skoi^{4,5}, and A. I. Kuklin^{4,5,***}

¹*NRC “Kurchatov Institute” – Alikhanov Institute for Theoretical and Experimental Physics, Moscow, 117218 Russia*

²*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, RAS, Moscow, 117393 Russia*

³*Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, 119991 Russia*

⁴*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

⁵*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

**e-mail: elnikova@itep.ru*

***e-mail: shev@ispm.ru*

****e-mail: kuklin@nf.jinr.ru*

We present data analysis on small-angle neutron scattering (SANS) on morphology of carbon allotrope nanofillers in the matrix of isotactic polypropylene (iPP) obtained at the YuMO spectrometer, at the IBR2 reactor at I.M. Frank Laboratory for Neutron Physics – JINR, in Dubna, Russian Federation. With ATSAS software, we determined the fractal shape, dimension, and sizes of nanofillers single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) aggregation in the bulk of iPP over the range of the scattering angles at different concentrations 1.2, 2.6 and 8 wt %. It is an ascertained fact that nanofillers associate in the volume of iPP as fractal dense aggregates with rugged surface. The composite iPP/SWCNT systems are polydisperse; nanofillers associate in the volume of iPP as fractal dense aggregates with rugged surface, CNTs twist in coils and knots and become more packaged, their sizes exceeding original sizes of nanofillers several times. To interpret our results and predict possible morphology formed in the samples of such sort, we apply the model for knotting in polymer materials, which is based on the calculation of the asymptotic Hopf invariant and lattice fractal dimensionality. Using the Monte Carlo method, we qualitatively estimated the energy and probabilities of CNT's knotting.

Keywords: small-angle neutron scattering, polymer nanocomposites, isotactic polypropylene, carbon nanotubes, fractal aggregates, knot topological invariants, lattice Monte Carlo sampling.