

УДК: 691.175+546.26:544.18

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

Ю.І. Семенцов<sup>1,2</sup>, Хао Тан<sup>1</sup>, Донгсін Ван<sup>1</sup>, Є.М. Дем'яненко<sup>2</sup>, М.І. Терещук<sup>2</sup>,  
К.О. Іваненко<sup>1,3</sup>, О.М. Ігнатенко<sup>2</sup>, С.М. Махно<sup>1,2</sup>, Н.В. Сігарьова<sup>2</sup>,  
С.В. Журавський<sup>2</sup>, Ю.В. Гребельна<sup>1</sup>, О.А. Чернюк<sup>2</sup>, М.Т. Картель<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Нінбо Китайсько-український інститут промислових технологій нових матеріалів, район Чженхай, Нінбо, Китай

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, [microft2@ukr.net](mailto:microft2@ukr.net)

<sup>3</sup>Інститут 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, наприклад поліетилену (ПЕ) та поліпропілену (ПП). Експериментально показано, що армування ПЕ і ПП вуглецевими нанотрубками (ВНТ) шляхом перемішування в розплав, 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 полімерні наноккомпозити привертають все більше уваги в науковому співтоваристві через їх різноманітне застосування в повсякденному житті і розглядаються як альтернатива звичайним композитам. Завдяки наявності нанорозмірних матеріалів 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, протипожежні 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 нанотрубок 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 ВНТ-полімерних нанокомпозитів показали, що використання нанотрубок для наповнення полімерних матриць різного типу істотно змінює їх фізичні властивості порівняно з вихідними полімерами. Проте остаточно не з'ясовано вплив ВНТ на властивості отриманих нанокомпозитів на молекулярному рівні. Оскільки взаємодія та властивості полімерів з нанотрубками успішно досліджуються методами комп'ютерного моделювання [18–22]. Тому метою даної роботи було експериментально розглянути закономірності впливу вуглецевих нанотрубок на структурні, електричні та механічні характеристики композиційного матеріалу на основі полімерів: поліетилену (ПЕ), поліпропілену (ПП) та дослідити взаємодію з ВНТ з малорозмірними олігомерами полімерів різної природи на прикладі поліетилену та поліпропілену методами квантової хімії.

## I. Матеріали та методи

Для підготовки зразків полімерних нанокомпозитів до випробувань обрано ПЕ та ПП низької густини як матриці та багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) як наповнювачі. Багатошарові вуглецеві нанотрубки (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 Ag – адсорбція) – від 200 до 400 м<sup>2</sup>/г; насипна густина – від 20 до 40 г/дм<sup>3</sup> [23]. ВНТ, синтезовані CVD-методом, отримують у вигляді агломератів. Деагломерацію ВНТ проводили в установці, що працює на одночасному використанні зсувної деформації 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 шнековому 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 нанотрубок становила від 0,05 до 5,0 % мас.

Рентгенологічні дослідження проводили на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М з випромінюванням  $\lambda_{\text{Co}}=0,17902$  нм. Середній розмір кристалітів розраховується за формулою Шерера [25]. Для визначення структурних характеристик ВНТ використовували трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ) (JEM-100 CXII). Дослідження поверхні вихідного ПЕ та нанокомпозитного 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 диференціального термогравіметричного аналізу (ДТА, ДТГ) дериватографа Q 1500 D. Випробування на стискання або розтяг полімерних матеріалів та їх композитів проводили за допомогою розтягувальної машина

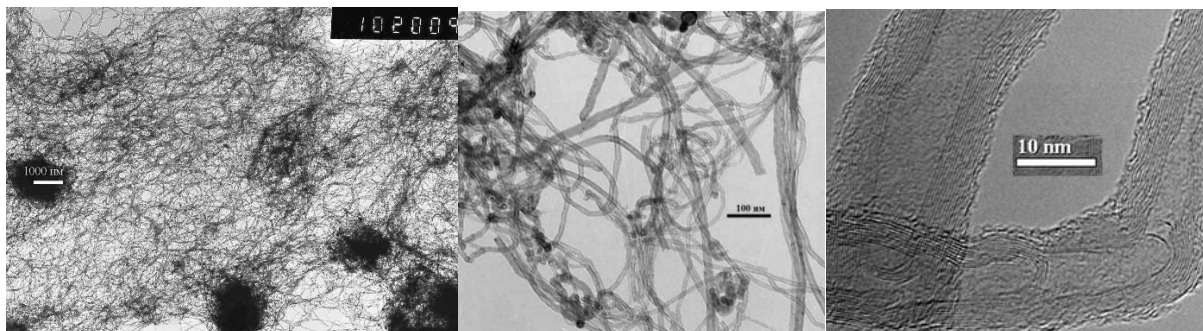


Рис. 1. ТЕМ-зображення БВНТ, отриманих на каталізаторі Fe-Al-Mo-O.

2167 Р-50 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 імітанметра Е7-14 при кімнатній температурі [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) моделювання міжмолекулярних комплексів проведено фрагмент зовнішньої поверхні багат шарових 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 виправдати 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 нашого. Для спрощення розрахунків олігомери як елементарні одиниці PE  $(-CH_2-CH_2)_n$  і PP  $(-CHCH_3-CH_2)_n$ , де  $n = 1, 2, 3$ , були представлені відповідними насиченими вуглеводнями, а саме етаном, н-бутан і н-гексан (для ПЕ) і пропан, 2-метилпентан і 2,4-метилгептан (для ПП). Як зазначається, при створенні нанокомпозитів на основі ПЕ і ПП використовувалися багат шарові ВНТ із зовнішнім діаметром від 10 до 20 нм. Як показали результати моделювання 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. Тому, щоб вирівняти некомпенсовані валентності та зберегти  $sp^2$ -гібридизацію на атомах вуглецю, до периферійних атомів було додано 16 атомів водню, по одному на кожен атом вуглецю (див. рис. 2(a)). Крім того, з метою врахування розмірного впливу поверхні моделі фрагмента нанотрубки на енергію взаємодії, окрім описаних вище, використовувалися дві більші моделі загальної формули  $C_{54}H_{18}$  та  $C_{96}H_{24}$  (рис. 2 (b) і рис. 2(c)).

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 та їх обговорення

**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 визначено величини енергії міжмолекулярної взаємодії фрагмента полімерів різного розміру для полімерів поліетилену (рис. 3, а–в) і поліпропілену (рис. 3 d–f) були оцінені (табл. 1).

На рис. 3 показані найбільш ймовірні 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].

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, а енергія становить  $-20,3$  і  $-25,9$  кДж/моль

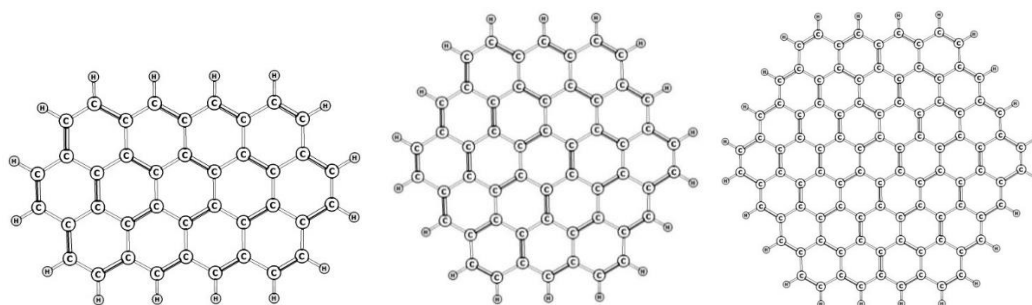


Рис.2. Моделі фрагмента зовнішньої поверхні ВНТ загального складу: (а)  $C_{40}H_{16}$ ; (б)  $C_{54}H_{18}$ ; (в)  $C_{96}H_{24}$ .

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 енергією взаємодії на кількість елементарних ланок полімеру. Зокрема, для комплексу, що складається з двох подвійних полімерних ланок, щоб знайти цю величину, необхідно  $-20,3$  кДж/моль розділити на два і отримати значення  $-10,2$  кДж/моль, що на  $2$  кДж/моль менше, ніж аналогічне значення для комплексу подвійних мономерних частин ПЕ ( $-8,0$  кДж/моль). Для комплексу, що складається з двох тримерів (рис. 3(с)), 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 також 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 ланок, це значення складає  $-25,9/2 = -13,0$  кДж/моль, а для тримерного фрагмента ПП  $-40,6/3 = -13,5$  кДж/моль, відповідно. Це можна пояснити тим, що ПП має більш складну структуру (наявність метильної групи в кожному елементарному ланцюзі), порівняно з РЕ. 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

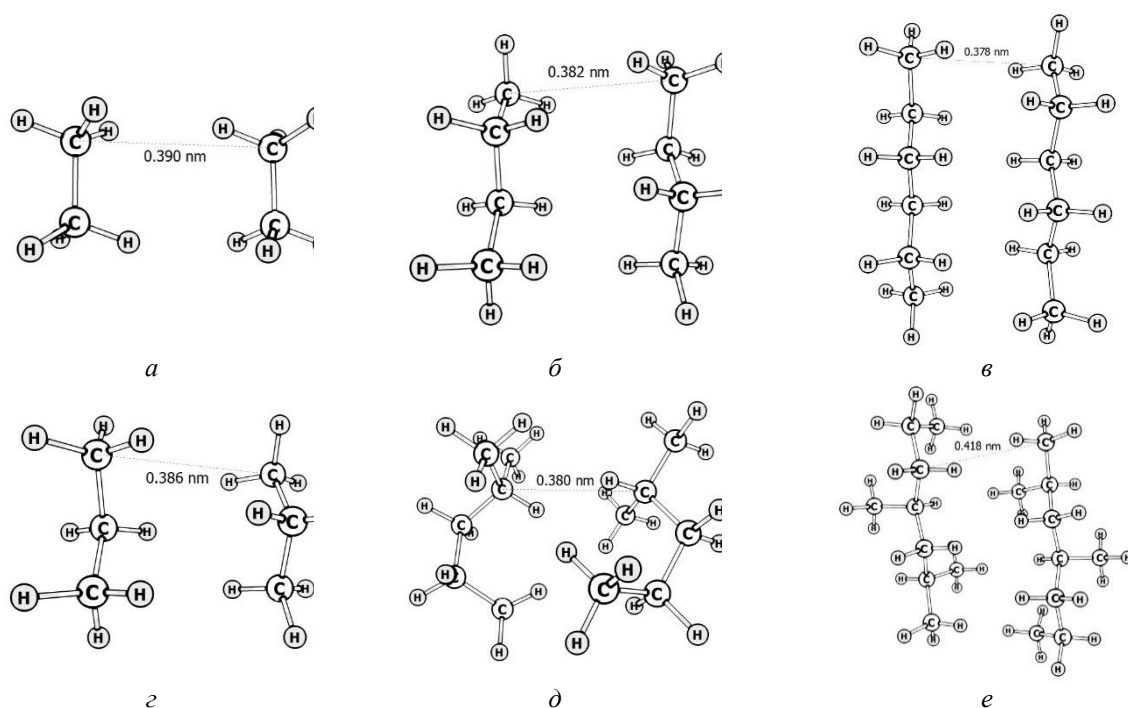


Рис. 3. Найбільш ймовірні міжмолекулярні комплекси поліетиленових олігомерів (а-в) та поліпропілену (г-ж).

Таблиця 1.

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

Кількість ланок в олігомері	Ненаповнені полімери		Нанокомпозити					
	Поліетилен	Поліпропілен	Поліетилен			Поліпропілен		
			C <sub>40</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>24</sub>
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 нанокомпозитів (нм)

Кількість ланок в олігомері	Ненаповнені полімери		Нанокомпозити					
	Поліетилен	Поліпропілен	Поліетилен			Поліпропілен		
			C <sub>40</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>24</sub>
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

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, порівнюючи значення міжмолекулярної енергії для однакової кількості елементарних ланок цих двох полімерів, фрагменти ПП є більш міцно зв'язані, ніж у ПЕ, а це означає, що для роз'єднання зв'язків ПП які з'єднані нековалентними зв'язками, потрібно більше енергії, ніж для РЕ. Отримані результати розрахунків узгоджуються з експериментальними даними щодо температури плавлення полімерів, оскільки температура плавлення ПЕ становить 120°C–140°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 (C<sub>40</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>54</sub>H<sub>18</sub> та C<sub>96</sub>H<sub>24</sub>) (рис. 4).

Для комплексів, де фрагмент зовнішньої поверхні ВНТ має найменший графеновий кластер C<sub>40</sub>H<sub>16</sub>, міжмолекулярна відстань між фрагментом полімерів і 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 C<sub>54</sub>H<sub>18</sub> виникає тенденція до скорочення міжмолекулярної відстані за рахунок збільшення

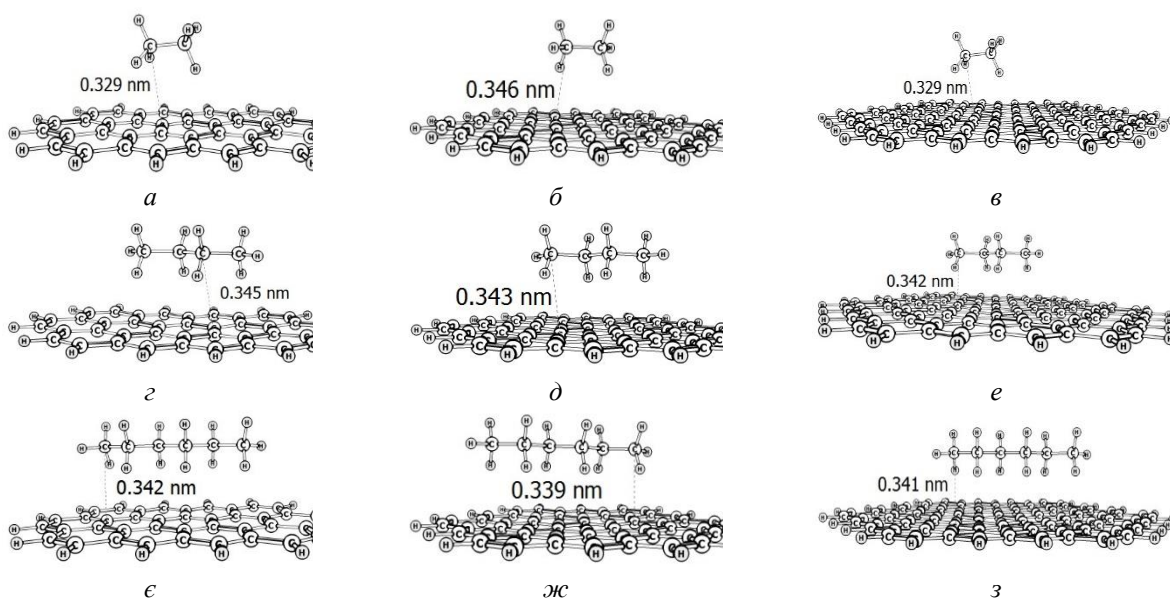
розміру фрагментів ПЕ (0,346 нм для мономера, 0,343 нм для димера та 0,339 нм для тримера).

Енергія міжмолекулярної взаємодії між мономером ПЕ та кластером C<sub>54</sub>H<sub>18</sub> становить –30,0 кДж/моль, що на 1,5 кДж/моль менше значення для комплексу з кластером C<sub>40</sub>H<sub>16</sub>. 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 як графеноподібного кластера складу C<sub>96</sub>H<sub>24</sub> не спостерігається подібної тенденції до скорочення відстані порівняно з довжиною олігомерного ланцюга в попередньому випадку з кластером C<sub>54</sub>H<sub>18</sub>. Для мономерного комплексу ПЕ міжмолекулярна відстань є найменшою (0,329 нм) і подібна до такої для комплексу мономеру ПЕ з C<sub>40</sub>H<sub>16</sub>, 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 відстань 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.

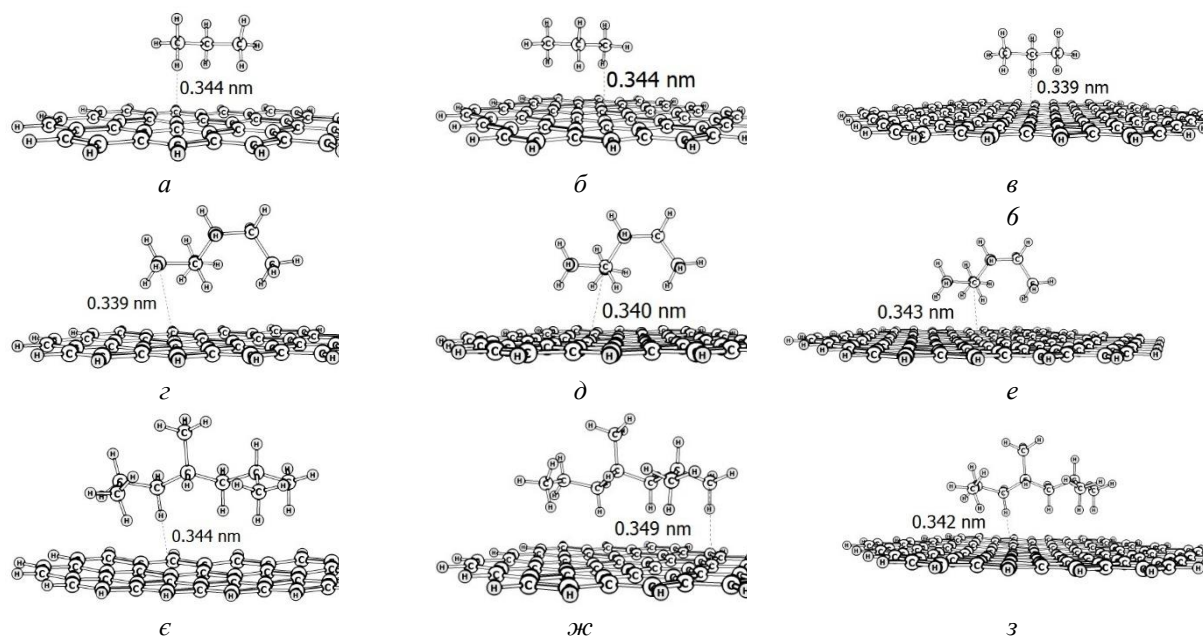
**Взаємодія фрагмента вуглецевої нанотрубки з олігомерами поліпропілену.** При дослідженні взаємодії олігомерів ПП з фрагментами зовнішньої поверхні ВНТ використовували ті ж три графеноподібні кластери, що й для олігомерів ПЕ з ВНТ. Ці міжмолекулярні комплекси зображені на рис. 5.

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



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





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

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 графеноподібної площини до  $C_{96}H_{24}$  збільшується до  $-46,3$  кДж/моль (табл. 1).

Розглядаючи взаємодію графеноподібних кластерів різного розміру з дволанковим олігомером РР, 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 РР 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  $1,6$  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(г) та рис. 4(в)). 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 зведених 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 і 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 отриманих нанокомпозитів порівняно з чистими полімерами. З таблиці 1 також видно, що для чистих полімерів та їх нанокомпозитів (ВНТ-полімер) енергія міжмолекулярної взаємодії для поліпропілену вища, ніж для поліетилену.

#### IV. Результати експериментів та їх обговорення

##### Структурні особливості полімерних нанокомпозитів

На рис. 6 наведено дані рентгенівської дифракції, а в табл. 3 ступінь кристалічності ( $\chi$ ) та розмір блоків когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання ( $D$ ) ПЕ-ВНТ, ПП-ВНТ, систем від концентрації нанонаповнювачів залежно від концентрації ВНТ розраховували за рефлекторним профілем рентгенівського випромінювання.

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

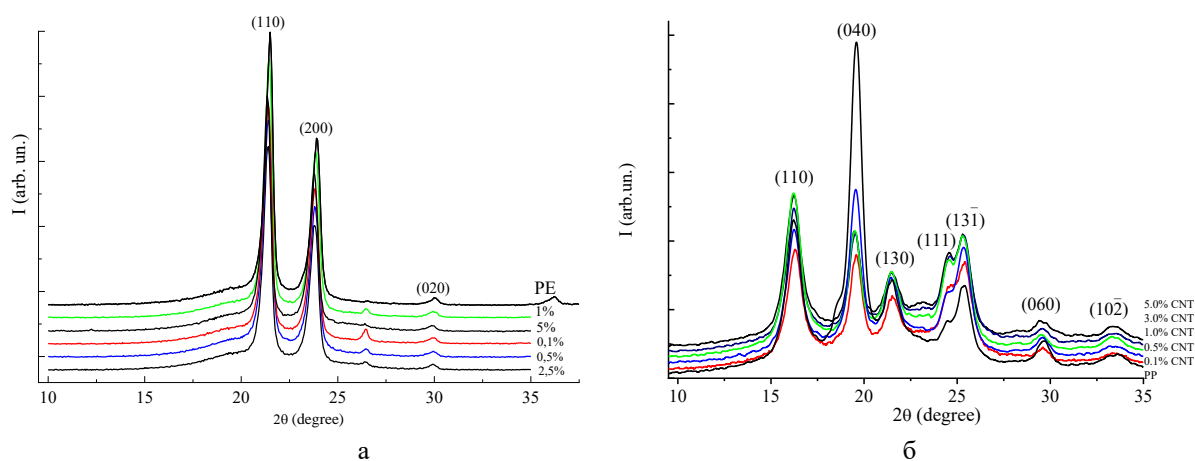
Ці результати добре узгоджуються з даними [12, 24, 41–43], де показано, що кристалізація полімеру при зсувній деформації за наявності одно-, п'яти- та багатощарових ВНТ призводить до зміни структури матриці. Для системи ПЕ-ВНТ відстані між площинами кристалів (110) і (200) менші від міжплощинних

відстаней у контрольному зразку ПЕ (що узгоджується з даними табл. 2), а полімерні ланцюги орієнтовані вздовж вісь УНТ. 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 % мас. Введення 0,1 % мас. УНТ 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]. Він 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 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 –  $\theta_f$ . 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]:

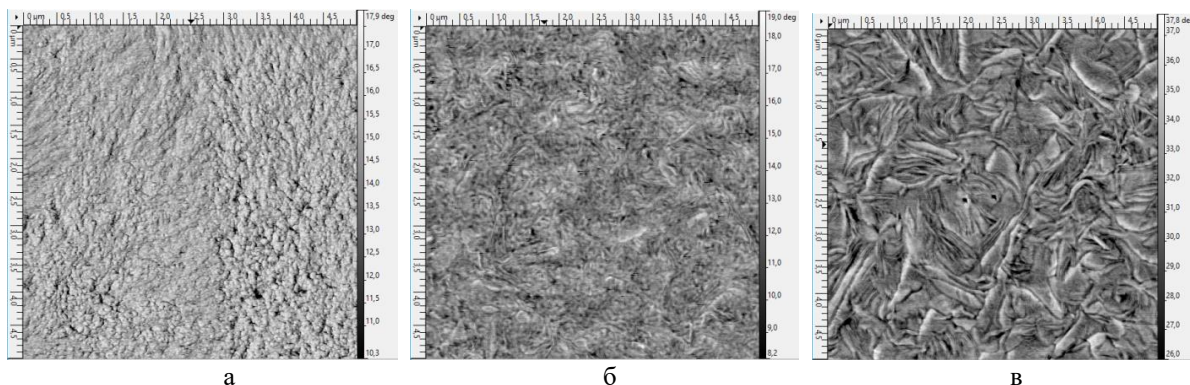


**Рис. 6.** Дифрактограма ПЕ-ВНТ (а), ПП-ВНТ (б)

**Таблиця 3.**

Ступінь кристалічності ( $\chi$ ), розмір блоків когерентного розсіювання рентгенівських променів (D) ПЕ-НТК, ПП-НТК, систем від вмісту нанонаповнювачів

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



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

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

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. при  $t = 1,9 \pm 0,2$ , а автори [49] для системи ПЕ-ВНТ отримали значення  $\theta_F = 0,07\%$  мас. при  $t = 2,1$ .

Залежність електропровідності від концентрації ВНТ для досліджуваних систем наведено на рис. 8. Стрибок електропровідності при переході до складу з концентрацією  $5\%$  мас. становить майже сім порядків для ПЕ-ВНТ (рис. 8, а) і дев'ять порядків для ПП-ВНТ (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  $\approx 1,1 \cdot 10^3 (\Omega \cdot \text{см})^{-1}$ , а критичний показник  $t \approx 1,8$ , 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 нанокмозитів.

Випробування на розтяг (рис. 9 а) і стискання (рис. 9 б) показали, що додавання ВНТ змінює механічні характеристики розглянутих композиційних 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]), пружних, пластичних ділянок і руйнування зразків.

Так, додавання нанотрубок у полімерну матрицю призводить до зміни межі міцності на розрив (збільшення, рис. 10), модуля пружності ( $120\text{--}213$  МПа, рис. 11), умовної межі текучості (збільшення на  $\sim 50\text{--}60\%$ ) 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 міцнісних характеристик від концентрації нанотрубок не є монотонними (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 розділу наноаповнювача та масового 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 композитом 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 характеризував би межифазну

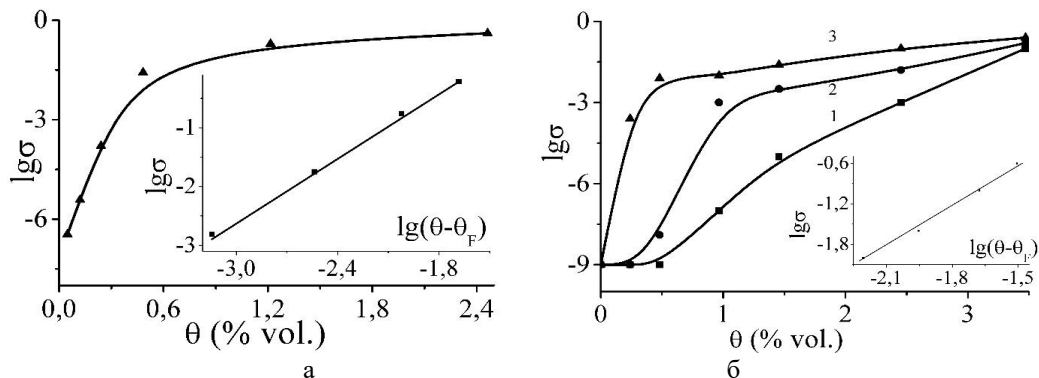


Рис. 8. Залежність електропровідності систем ПЕ-ВНТ (а), ПП-ВНТ (б) від вмісту ВНТ та лінійна залежність  $\lg \sigma \sim \lg(\theta - \theta_F)$  (вставка).



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 розраховується за формулою Шерера [25].

На рис. 9 в, г наведено залежності умовної межі текучості та модуля пружності від величини CSB для систем ПЕ-ВНТ. На рис. 10 в, г наведено залежності міцності при стиску та модуля пружності від величини CDS для систем ПП-ВНТ. Для всіх перерахованих вище залежностей міцнісних характеристик від розмірів КДС мають лінійний характер і поділяються на дві області. Межею між якими, очевидно, є поріг перколяції. Наприклад, для системи ПЕ–CNTs розмір CDS становить  $D \sim 21$  нм, що відповідає концентрації CNTs  $\sim 0,5\%$  vol. 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 DT аналізу нанокомпозитів.** На рис. 12 а, б показано криві диференційного термічного аналізу для систем PP-CNT та PE-CNTs відповідно.

Із залежностей, наведених на рис. 12, а, випливає, що низька концентрація ВНТ (0,5 % мас. %) призводить до збільшення вмісту кристалічної фази, а висока

концентрація (5 % мас. %) – 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, а енергія процесу (площа під кривою DTA) збільшується. 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.

На 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

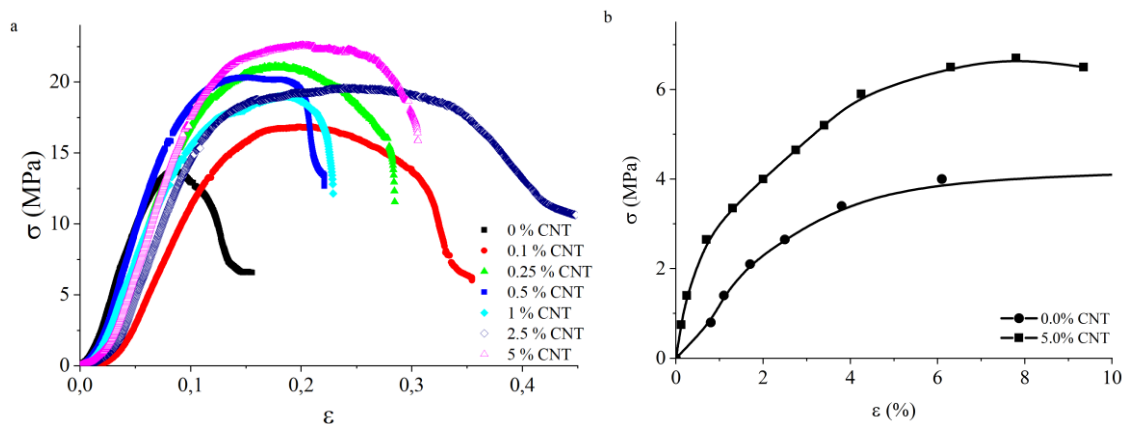


Рис. 9. Залежність відносного подовження від напруження розтягу для зразків ПЕ-ВНТ - (а) та від напруження стиску для зразків ПП-0,1 % мас. Система ВНТю.

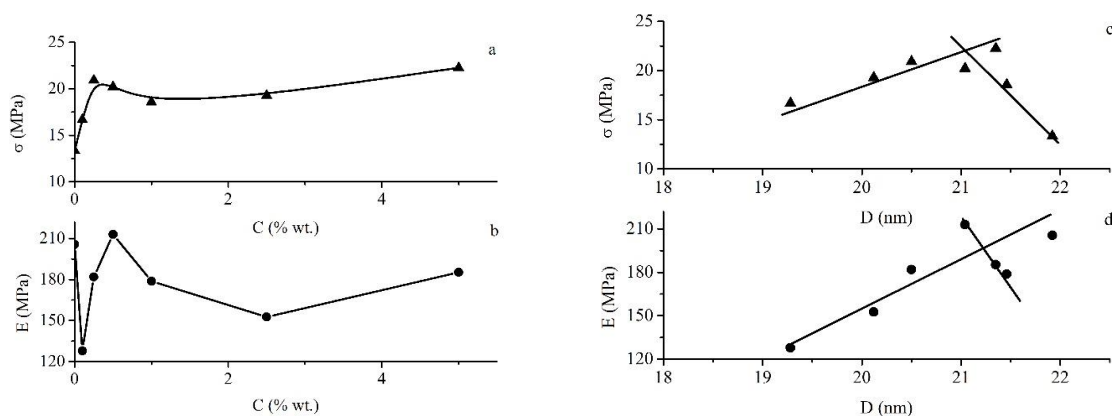


Рис. 10. Залежності умовної межі текучості композитів ПЕ-ВНТ (а, в) та модуля пружності (б, г) від вмісту ВНТ (а, б) та розміру блоків когерентного розсіювання рентгенівських променів (в, г).

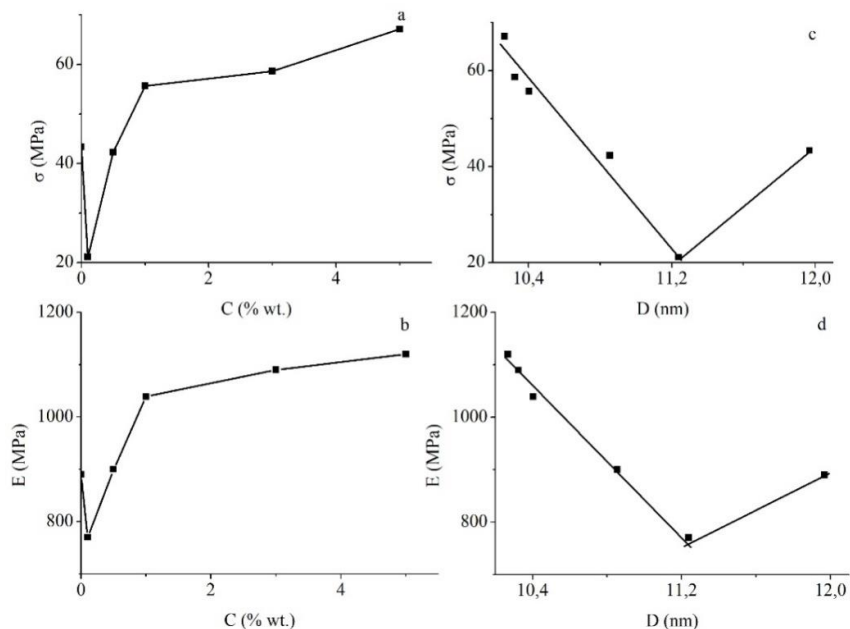


Рис. 11. Залежності напруження руйнування при стисканні композитів ПП-ВНТ (а, в) та модуля пружності (б, г) від вмісту ВНТ (а, б) та розміру блоків когерентного розсіювання рентгенівських променів (в, г).

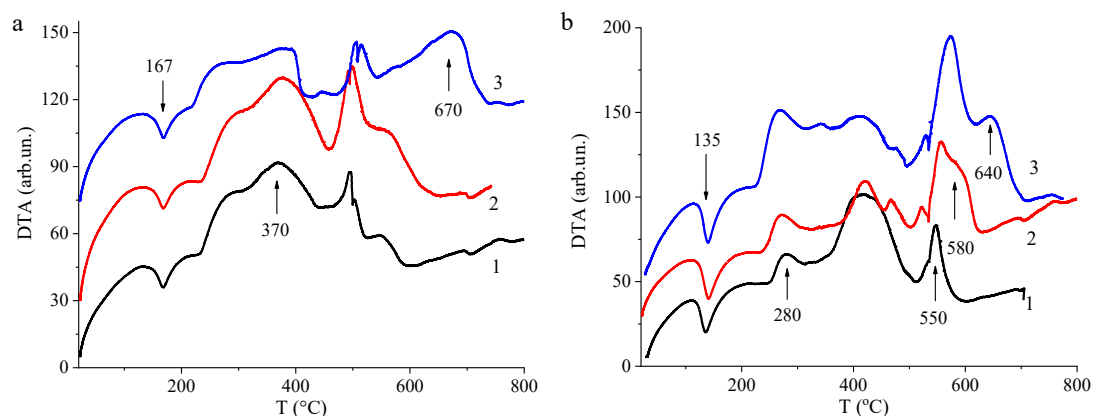


Рис. 12. Криві ДТ аналізу для: а - системи ПП-ВНТ з вмістом ВНТ, % мас. 1 - 0, 2 - 0,5, 3 - 5,0; б - системи ПЕ-ВНТ з вмістом ВНТ, % мас. 1 - 0, 2 - 2, 3 - 4.

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 та на 22,5 кДж/моль для ПП порівняно з чистими полімерами. Фрагмент полімеру із зовнішньою поверхнею ВНТ утворює міжмолекулярний комплекс, який не зв'язаний ковалентно і утримується силами міжмолекулярної дисперсії. Олігомери полімерних речовин і поверхні нанотрубок у сформованих нанокompозитах розташовані ближче один до одного, ніж окремі полімерні ланки між ними. Енергія взаємодії

фрагмента ВНТ з олігомерами поліпропілену значно вища, ніж з 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 течії. 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, а енергія процесу (площа під кривою ДТА) зростає. Протилежний процес спостерігається при вмісті ВНТ понад 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.** – старший науковий співробітник, кандидат фіз.-мат. наук, 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. Hrebelna, 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](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, *MoS<sub>2</sub>: 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 reinforcibility and multifarious role of WS<sub>2</sub> 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](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](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/jp037619i>.
- [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. Melezhib, 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<sup>1,2</sup>, Hao Tang<sup>1</sup>, Dongxing Wang<sup>1</sup>, E.M. Demianenko<sup>2</sup>, M.I. Terets<sup>2</sup>,  
K.O. Ivanenko<sup>1,3</sup>, O.M. Ignatenko<sup>2</sup>, S.M. Makhno<sup>1,2</sup>, N.V. Sigareva<sup>2</sup>, S.V. Zhuravskiy<sup>2</sup>,  
Yu.V. Hrebela<sup>1</sup>, O.A. Cherniuk<sup>2</sup>, M.T. Kartel<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Ningbo Sino-Ukrainian New Materials Industrial Technologies Institute, Zhenhai district, Ningbo, China

<sup>2</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [microft2@ukr.net](mailto:microft2@ukr.net)

<sup>3</sup>Institute 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.