

УДК: 537

ББК 22.31

Силовое взаимодействие в жгутах многослойных углеродных нанотрубок: оценочный теоретический расчёт

Шмыгова Ирина Сергеевна,

студентка группы фм-13 факультета физико-математического и технологического образования ФГБОУ ВО «УлГПУ им. И.Н. Ульянова»

г. Ульяновск, Россия

Чаадаев Александр Алексеевич,

Заведующий лабораториями кафедры физики и технических дисциплин ФГБОУ ВО «УлГПУ им. И.Н. Ульянова»

г. Ульяновск, Россия

Аннотация. Проведён теоретический расчёт для определения силового взаимодействия углеродных нанотрубок в жгутах на основании модели плотного заполнения. Получены выражения, позволяющие определить константу взаимодействия трубок в жгуте. Предложен метод определения константы Гамакера на основании данных расчётов с использованием электрогидравлического эффекта.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, взаимодействие нанотрубок, постоянная Гамакера.

Введение

Углеродные нанотрубки являются уникальными макромолекулярными соединениями углерода, не имеющие аналогов в природе. Они обладают множеством свойств, которые делают их привлекательными для исследователей. К

примеру, высокая электрическая проводимость, наивысшая из известных материалов прочность на разрыв, несмачиваемость и другие свойства уже в настоящее время позволяют создавать и исследовать уникальные материалы.

Было показано [1, с. 65], что добавление диспергированных многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,006-0,042% от массы вяжущего позволяет получить прирост прочности цементных паст до 269%.

Однако важным является условие диспергирования, обеспечивающее максимальное поверхностное взаимодействие трубок с основным материалом. И в этом состоит основная трудность, т.к. нанотрубки склонны к формированию агломератов, не поддающихся в обычных условиях разделению. Т.о. для обеспечения дисперсии необходимо знать величину взаимодействия и обеспечить условия для его преодоления.

Целью данной работы является проведение оценочного теоретического расчёта дисперсионного взаимодействия углеродных нанотрубок в жгутах.

Задачи, решаемые в ходе данной работы:

- Рассмотреть особенности взаимодействия трубок в жгутах;
- На основе модели плотной упаковки произвести расчёт силового взаимодействия и постоянной Гамакера;
- Предложить методы практического исследования взаимодействия на основании приведённых расчётов.

Модель взаимодействующих нанотрубок в плотноупакованных жгутах с полным заполнением внешних слоёв

Наиболее распространённые методы получения углеродных нанотрубок, такие как например метод осаждения металлоорганических соединений из парогазовой фазы (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) (к примеру на парах толуола [3, с. 569]) приводят к образованию материала, содержащего около

90% углеродных нанотрубок, формирующих крупные образования в виде жгутов. Получение таких эффектов увеличения прочности, как было указано во введении, возможно только в случае эффективного дробления этих жгутов и формирования.

Наличие подобных формирований обусловлено тем, что УНТ представляют собой макромолекулы, межмолекулярное взаимодействие которых превосходит взаимодействие каждой отдельно взятой УНТ с молекулами растворителя.

Мы рассматривали возможность диспергирования УНТ в воде в условиях электрогидравлического воздействия.

Как известно, электрогидравлический удар в жидкости может локально приводить к сверхвысоким давлениям (до $2 \cdot 10^{10}$ Па) [6, с. 21]. Это позволяет рассматривать данный метод воздействия на УНТ как перспективный для диспергирования и разделения пучков УНТ.

Прочность на разрыв у углеродных нанотрубок составляет примерно 70 ГПа [4], что говорит о маловероятном разрушении трубок в результате сверхвысоких давлений, получаемых при электрогидравлических воздействиях. Но в жгутах трубки объединены не сильными ковалентными связями, как атомы углерода в самой макромолекуле, а силами межмолекулярного взаимодействия. Эти силы значительно слабее.

Как известно [4, с. 8], полная энергия взаимодействия молекул (Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие) описывается выражением:

$$U_m = -\frac{C_m}{r^6} \quad (1)$$

Где C_m — постоянная сил Ван-дер-Ваальса.

А сила взаимодействия между твёрдыми поверхностями (на единицу площади):

$$F_{ss} = -\frac{A_H}{6\pi h_l^3} \quad (2)$$

где A_H – постоянная Гамакера, h_l – расстояние между поверхностями.

Рассмотрим углеродные нанотрубки как цилиндрические взаимодействующие поверхности. Примем за расстояние между поверхностями расстояние между слоями в многослойной УНТ, которое составляет около 0,34 нм [2, с. 946].

$$h_l = 0,34 \text{ нм} \quad (3)$$

Мы исследовали жгуты трубок, полученные методом МOCVD в Лаборатории физико-химического анализа УНИ ФГБОУ ВПО УлГТУ под руководством Е.С. Климова. Результаты оптических наблюдений позволяют установить, что размеры жгутов составляют порядка 1 мкм в диаметре ($D_{ж}$) и 60 мкм длиной (l). Оценим число многослойных трубок в подобном жгуте. Для этого примем для простоты, что каждая многослойная трубка имеет внутренний диаметр D_{in} около 2 нм и число слоёв в количестве около 10, что с учётом расстояния между слоями даёт внешний диаметр:

$$D = D_{in} + 2n \cdot 0.34 = 2 + 20 \cdot 0.34 = 8.8 \text{ нм} \quad (4)$$

Все линейные параметры могут быть определены на основании микроскопических исследований материала.

Рассмотрим модель, в которой нанотрубки в жгуте представляют собой плотноупакованные гексагоны (в поперечном сечении). Тогда мы можем оценить количество трубок в жгуте следующим образом.

Простые рассуждения приводят к тому, что количество гексагонов при полном заполнении оболочки уровня k составляет:

$$N \approx 1 + 6 \sum_{i=1}^k i \quad (5)$$

Сумма равна:

$$\sum_{i=1}^k i = \frac{k(k+1)}{2} \quad (6)$$

Т.о.

$$N \approx 1 + 6 \frac{k(k+1)}{2} = 1 + 3k(k+1) \quad (7)$$

Но радиус жгута уровня k равен:

$$r_k = k \cdot \frac{D^*}{2}, \quad (8)$$

где D^* представляет собой «эффективный диаметр» трубки, т.е. диаметр с учётом расстояния между поверхностями углеродных трубок в жгуте

$$D^* = D + h_l \quad (9)$$

Тогда:

$$k = \frac{2r_k}{D + h_l} \quad (10)$$

И

$$N \approx 1 + 3 \frac{2r_k}{D + h_l} \left(\frac{2r_k}{D + h_l} + 1 \right) = 1 + \frac{3}{(D + h_l)^2} \left(4r_k^2 + 2r_k(D + h_l) \right) \quad (11)$$

Зная диаметр жгута $D_{ж}$, можно рассчитать количество трубок:

$$r_{k_{max}} = \frac{D_{ж}}{2} \quad (12)$$

$$N \approx 1 + \frac{3}{(D + h_l)^2} \left(4 \left(\frac{D_{ж}}{2} \right)^2 + 2 \frac{D_{ж}}{2} (D + h_l) \right)$$

$$N \approx 1 + \frac{3}{(D + h_l)^2} (D_{ж}^2 + D_{ж}(D + h_l)) \quad (13)$$

При определённых выше условиях количество трубок составляет примерно 36241.

Число трубок при полном заполнении во внешнем слое равно:

$$N_{k_{max}} = 6 \cdot k_{max} \quad (14)$$

Что с учётом

$$k_{max} = \frac{2r_{k_{max}}}{D + h_l} = \frac{D_{ж}}{D + h_l} \quad (15)$$

даёт:

$$N_{k_{max}} = \frac{6D_{ж}}{D + h_l} \quad (16)$$

Как следует из смысла построения модели, площадь поверхности контакта соседних УНТ зависит от размера жгута. Можно показать, что суммарная поверхность взаимодействия может быть найдена как:

$$S_k = S_{УНТ} \quad (17)$$

или

$$S_k = S_{УНТ} \left(\frac{3}{2} (k + 1)k - k - 3 \right) \quad (18)$$

где площадь поверхности поверхности трубки:

$$S_{УНТ} = l \cdot \pi D^* = \pi l (D + h_l) \quad (19)$$

Т.о.

$$S_k = \pi l (D + h_l) \left(\frac{3}{2} \left(\frac{D_{ж}}{D + h_l} + 1 \right) \frac{D_{ж}}{D + h_l} - \frac{D_{ж}}{D + h_l} - 3 \right) \quad (20)$$

Суммарная сила взаимодействия с учётом границы составит:

$$F_S = F_{ss} S_k \quad (21)$$

$$F_S = -\frac{\pi l A_H}{6\pi h_l^3} (D + h_l) \left(\frac{3}{2} \left(\frac{D_{ж}}{D + h_l} + 1 \right) \frac{D_{ж}}{D + h_l} - \frac{D_{ж}}{D + h_l} - 3 \right)$$

$$F_S = -A_H \frac{l}{6h_l^3} (D + h_l) \left(\frac{3}{2} \left(\frac{D_{ж}}{D + h_l} + 1 \right) \frac{D_{ж}}{D + h_l} - \frac{D_{ж}}{D + h_l} - 3 \right) \quad (22)$$

При возникновении ударной волны в локальной области вблизи канала разряда при электрогидравлическом воздействии сила давления на жгут приближённо может быть рассчитана следующим образом:

$$F \approx P \cdot S_{\perp} = PlD_{ж} \quad (23)$$

При выполнении условия $F \geq -F_S$ можно ожидать полного расщепления жгута на отдельные составляющие трубки. Следовательно, из предельного равенства

$$F = -F_S \quad (24)$$

имеем:

$$PlD_{ж} = A_H \frac{l}{6h_l^3} (D + h_l) \left(\frac{3}{2} \left(\frac{D_{ж}}{D + h_l} + 1 \right) \frac{D_{ж}}{D + h_l} - \frac{D_{ж}}{D + h_l} - 3 \right)$$

$$PD_{ж} = \frac{A_H}{6h_l^3} (D + h_l) \left(\frac{3}{2} \left(\frac{D_{ж}}{D + h_l} + 1 \right) \frac{D_{ж}}{D + h_l} - \frac{D_{ж}}{D + h_l} - 3 \right) \quad (25)$$

И

$$A_H = \frac{6PD_{ж}h_l^3}{(D + h_l) \left(\frac{3}{2} \left(\frac{D_{ж}}{D + h_l} + 1 \right) \frac{D_{ж}}{D + h_l} - \frac{D_{ж}}{D + h_l} - 3 \right)} \quad (26)$$

Выводы и их обсуждение

Т.о. можно оценить величину постоянной Гамакера для углеродных многослойных нанотрубок на основании эксперимента по расщеплению жгутов на отдельные трубки, используя для расчёта выражение (27).

Можно предположить, что в случае неполного разбиения жгута на крупные

фрагменты также имеется возможность расчёта этой постоянной. Для этого следует учесть размеры фрагментов, и на основе рассчитать поверхность, по которой произошёл разрыв.

Кроме того, используя равенство (24) можно предсказать, какая поверхность межмолекулярного взаимодействия будет дезинтегрирована, а, следовательно, можно подсчитать число «осколков», что в свою очередь позволяет сделать вывод о степени гомогенизации раствора.

Отметим, что приведённые расчёты являются оценочными и позволяют в общем оценить результат воздействия на жгут со стороны ударных волн сверхвысоких давлений.

Знание о силе взаимодействия между макромолекулами позволяет прогнозировать свойства материалов, получаемых на основе УНТ и с их примесями.

Список литературы

1. Sanchez, F. Nanotechnology in Concrete – a Review / F. Sanchez, K. Sobolev // Construction and Building Materials. – 2010. – No 24 (11). – P. 60–71.
2. Елецкий А. В. // УФН. Том 167, №9. Сентябрь 1997. Стр. 945-972.
3. Климов Е.С., Исаев А.В., Нищев К.Н., Пыненко А.А., Горин Д.А., Браташов Д.Н., Давыдова О.А., Бузаева М.В., Ваганова Е.С.. Изменение структуры многостенных углеродных нанотрубок при физико-химической обработке// Известия Самарского научного центра Российской академии наук, том 16, №4(3), 2014, стр. 568-571.
4. Ролдугин В. И. Лекции по коллоидной химии. Лекция 4. Поверхностная энергия взаимодействия между молекулами: [сайт]. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/colloid-rolugin-lectures/04.pdf> (дата обращения 31.05.2017)

5. Шмыгова И.С., Чаадаев А.А. Электропроводность однослойных углеродных нанотрубок: теоретический анализ методов определения по индексам хиральности [Электронный ресурс] // НАУКА ONLINE. — Электрон. журн. — 2017. — №1. — Режим доступа: <http://journal-po.ulsru.ru>.
6. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1986. — 253 с., ил.