

---

doi:<https://doi.org/10.15407/emodel.40.03.105>

УДК 539.2:537.31

**Э.А. Лысенков**, канд. физ.-мат. наук  
Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского  
(Украина, 54030, Николаев, ул. Никольская, 24,  
тел. (0512) 378812, e-mail: ealysenkov@ukr.net),  
**С.И. Бохван**, аспирант, **В.В. Клепко**, д-р физ.-мат. наук  
Ин-т химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
(Украина, 02160, Киев, Харьковское шоссе, 48,  
тел. (044) 5593711, e-mail: ennyk@ukr.net, klepko\_vv@ukr.net)

## **Структурные модели для описания рентгеновского рассеяния от углеродных нанотрубок**

Представлен обзор наиболее корректных структурных моделей для описания малоуглового рентгеновского рассеяния от углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что модель жестких стержней, в которой нанотрубки представлены как стержни, не учитывает их гибкость и агрегацию, поэтому плохо согласуется с экспериментом, модель гибких цилиндров не учитывает образование больших агрегатов из УНТ. Установлено, что модель гибких спутанных трубок хорошо описывает эксперимент в широком интервале углов рассеяния и позволяет получать исчерпывающую информацию о структурных параметрах УНТ и их агрегации.

*Ключевые слова:* малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, углеродные нанотрубки, структурные модели, фрактальная агрегация, радиус инерции.

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются для многих технологий [1—3]. Уникальные свойства УНТ зависят от их структуры. Различают однослойные и многослойные УНТ, в которых число слоев теоретически не ограничено, но обычно составляет несколько десятков. Расстояние между двумя соседними слоями близко к межслойному расстоянию в графите (0,34 нм). Наименьший диаметр УНТ составляет приблизительно 0,7 нм [1]. Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев задается диаметром первого внутреннего слоя. Идеальная однослойная нанотрубка представляет собой графитовую плоскость, скрученную в трубку. Многослойная нанотрубка состоит из многих однослойных трубок, вставленных одна в другую, или из графитовой плоскости, скрученной в рулон. Кроме того, УНТ имеют значительную эластичность, прочность и упругость, что позволяет использовать их в составе различных наноконструкций, в том числе и полимерных [4].

© Э.А. Лысенков, С.И. Бохван, В.В. Клепко, 2018

Физические свойства УНТ в значительной степени зависят от того, как скручиваются графеновые плоскости, от диаметра трубки и длины, соотношения сторон (отношение диаметра и длины) и морфологии нанотрубок. Информацию о структуре и морфологии нанотрубок можно получить с помощью рентгеновского рассеяния (РР) [5—7]. Рентгеновские методы позволяют получать информацию о структуре объекта в разных масштабах длины от одиночной нанотрубки до пучка нанотрубок. Это очень важно при изучении полимерных нанокомпозитов, наполненных УНТ, поскольку они представляют собой иерархически организованные материалы [8].

Однако с помощью РР очень сложно исследовать структуру индивидуальных УНТ, поскольку в результате образования химических  $\pi$ - $\pi$  связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий УНТ имеют тенденцию объединяться в пучки, не имея четкой стержнеобразной морфологии, а такую типичную морфологию можно точно охарактеризовать с помощью РР. Д.В. Шефер и соавторы [9] изучили морфологию и степень дисперсии УНТ в воде, используя комбинацию малоуглового рассеяния света, ультрамалоуглового РР и малоуглового РР (МУРР) [9, 10]. Они обнаружили, что графики зависимости интенсивности РР в широком интервале значений волнового вектора  $q$ , составляющего более пяти порядков, характеризуются различными степенными законами. Степенной закон интенсивности РР от УНТ указывает на разветвленную канатную сеть с фрактальными характеристиками. Соответствие закону Порода наблюдалось в масштабе длины, меньшем внутреннего радиуса, что указывало на гладкость поверхности УНТ.

В другом эксперименте [11] наблюдались две области распределения интенсивности рассеяния. График зависимости интенсивности рассеяния в одной области описывается законом Порода, что указывает на гладкую поверхность УНТ, другая область графика описывается степенным законом с показателем  $-1$ , свидетельствуя о том, что рассеяние происходит от стержнеподобной структуры. В работе [11] сделан вывод о том, что рассеяние может быть смоделировано как рассеяние от УНТ, представленных в виде полых трубок с внутренним диаметром приблизительно 8 нм и толщиной стенки 6 нм, что согласуется с данными, полученными в результате прямого измерения с помощью электронной микроскопии.

Следовательно, разработка моделей для определения структурных особенностей УНТ является актуальной проблемой. Представленные модели для определения структурных параметров УНТ позволяют определить структурные характеристики УНТ не только в свободном виде, а и диспергированных в полимерную матрицу, что дает возможность опре-

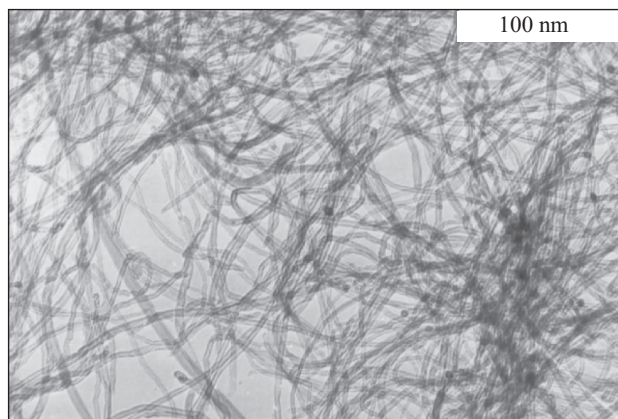


Рис. 1. Микрофотография УНТ, полученная с помощью электронного микроскопа

делить связь между структурой и свойствами нанонаполненных полимерных систем.

Для исследования были использованы многослойные функционализированные УНТ производства компании Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd. («Timesnano») (Китай). Исследуемые УНТ изготовлены методом CVD (химическое осаждение паров) из этилена с использованием Co-катализатора. OH-функционализированные УНТ изготовлены окислением  $\text{KMnO}_4$  в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при различных температурах и концентрациях  $\text{KMnO}_4$ . Содержание OH групп составило 3,06%. На микрофотографии (рис. 1) представленной производителем, видно, что нанотрубки, используемые в исследованиях, находятся в спутанном состоянии и имеют высокую склонность к образованию агрегатов.

Кривые МУРР получали в вакуумной камере типа Кратки в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и никелевым фильтром [12]. Съемка проводилась в режиме многократного пошагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 0,03 до 4,0 град, что соответствует величинам волнового вектора  $q$  от 0,022 до 2,86  $\text{nm}^{-1}$  ( $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , где  $\theta$  — половина угла рассеяния,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований (участков с большей или меньшей, чем в окружающей среде, плотности, или микропустот) с характеристическими размерами от двух до 280 нм (которые определяются как  $2\pi/q$ ). Предварительная обработка кривых МУРР проводилась с использованием программы FFSAXS [13].

**Модель жестких стержней.** Для определения параметров структуры УНТ предложена модель, согласно которой рассеяние от нанотрубок представляется в виде рассеяния от жестких стержней [14]. Математическая форма упрощенной модели жестких стержней представляет собой двухуровневую унифицированную функцию рассеяния [15, 16]:

$$I(q, R, L) = I_1(q, R, L) + I_2(q, R, L). \quad (1)$$

Первый уровень рассеяния  $I_1(q)$  — это рассеяние от структур малого размера, зависящее преимущественно от радиуса  $R$  стержня. Второй уровень рассеяния  $I_2(q)$  от линейных структур большого размера зависит от радиуса и длины  $L$  стержня. Интенсивность  $I_X$  уровня  $X$  определяется по формуле [14]

$$I_X(q, R, L) = G_X \exp\left(\frac{-(qR_{gX})^2}{3}\right) + \left(\frac{B_X}{q^{P_X}}\right) \left( \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{qR_{gX}}{\sqrt{6}}\right) \right]^{3P_X} \exp\left(\frac{(qR_{COX})^2}{3}\right) \right). \quad (2)$$

Первый член уравнения (2) описывает рассеяние Гинье, а коэффициент при экспоненте называется коэффициентом Гинье. Второй член описывает рассеяние Порода. Множитель, включающий в себя функцию ошибок  $\operatorname{erf}$ , обеспечивает сглаживание области изменения режимов между режимами Порода и Гинье. Для модели жестких стержней использованы следующие параметры:

$$G_2 = \varphi(1-\varphi)(\Delta\rho)^2\pi R^2L, \quad G_1 = \frac{2G_2R}{3L},$$

$$R_{g1} = R_{CO2} = \frac{\sqrt{3}}{2}R, \quad R_{g2} = \sqrt{\frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}},$$

$$P_2 = 1, \quad P_1 = 4,$$

$$B_1 = \frac{4G_2(L+R)}{R^3L^2}, \quad B_2 = \frac{\pi G_2}{L}, \quad R_{CO1} = 0,$$

где  $\varphi$  — объемная доля УНТ в полимере;  $\Delta\rho$  — разность плотностей полимерной матрицы и наполнителя;  $R_{g1}, R_{g2}$  — радиусы инерции стержня; поскольку первый уровень — это рассеяние Порода на гладких поверхностях, выбрано значение  $P_1 = 4$ ;  $B_1$  — коэффициент Порода, пропорциональный площади поверхности разделенной на единицу объема,  $2\varphi(R^{-1} + L^{-1})$ . Радиус  $R_{g1}$  для модели жестких стержней выбран так, чтобы его значение лежало в области кроссовера (изменения режимов),  $q = 1/R$ .

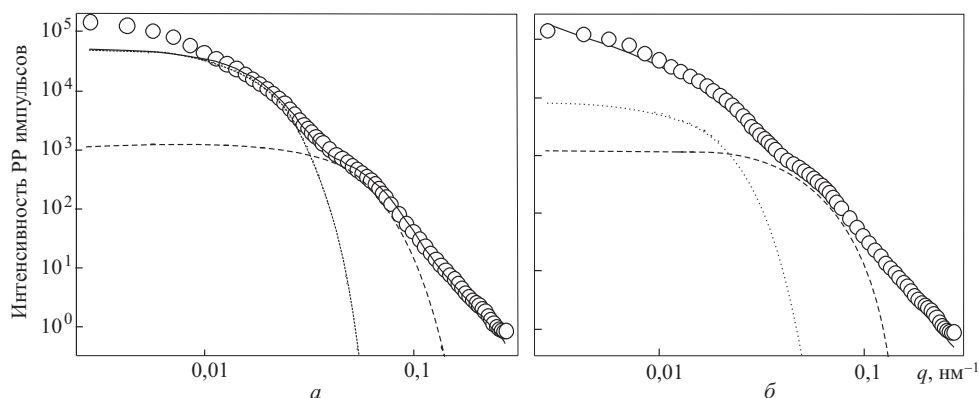


Рис. 2. Результат моделирования кривой МУРР для исследованных УНТ с использованием модели жестких стержней (а) и гибких цилиндров (б):  $\circ$  — УНТ; — модель; ..... вклад рассеяния от линейных структур большого размера; ---- вклад рассеяния от структур малого размера

При моделировании реальных экспериментальных кривых рассеяния с помощью модели жестких стержней наблюдалось значительное различие между экспериментальными данными и моделью (рис. 2, а). На это различие влияют несколько факторов. Для подгонки кривой в области изменения режимов необходимо учитывать распределение по диаметрам стержней. Если стержни агрегируют, то объектами рассеяния, по сути, должны быть стержни большого диаметра. Попытки подогнать данные при большем диаметре стержней приводят к ухудшению соответствия модели экспериментальным данным. Рассматриваемую модель нельзя подогнать так, чтобы наклон  $P_2$  отвечал действительному значению 1,6. Отклонение  $P_2$  от единицы, очевидно, является следствием гибкости стержней.

**Модель гибких цилиндров.** Самым простым предположением для объяснения несоответствия модели жестких стержней экспериментальным данным является то, что стержни действительно являются гибкими цилиндрами. Для моделирования гибких цепей предложена модель гибких цилиндров, основанная на фрактальной упорядоченности малых стержнеподобных сегментов с персистентной длиной  $L_p$  [14, 15]. В этой модели короткий стержень длиной  $L = L_p$  и радиусом  $R$  является основным «номером» или гибким сегментом.

Эти стержнеподобные сегменты образуют крупноразмерные структуры и их фрактальность хорошо коррелирует с массовым фракталом размерностью  $D$ . Уравнения (1) и (2) в модели жестких стержней используются для ввода форм-фактора стержнеподобных сегментов при  $L = L_p$ .

Фрактальная корреляция жестких сегментов с использованием структурного фактора  $S(q)$ , [16] имеет вид

$$S(q, D, \xi, L_p) = 1 + \frac{D \exp(\Gamma(D-1)) \sin(D-1) \tan^{-1}(q\xi)}{(qL_p)^D [1+(q\xi)^{-2}]^{(D-1)/2}}, \quad (3)$$

где  $\xi$  — корреляционный параметр (в данном случае зависящий от разрешения прибора). Общая функция рассеяния гибких цилиндров  $I_{FR}$  определяется по формуле

$$I_{FR} = S(q, D, \xi, L_p) [I_1(q, R, L_p) + I_2(q, R, L_p)],$$

где  $I_1$  и  $I_2$  вычисляются с помощью модели жестких стержней.

При моделировании кривой МУРР с помощью модели гибких цилиндров (рис. 2, б) определены следующие параметры: средний радиус УНТ — приблизительно 19 нм; персистентная длина, характеризующая гибкость трубки, — 110 нм; фрактальная размерность (массовый фрактал), характеризующий заполнения пространства изучаемого объекта, — 2,1. Однако, на рис. 2, б, видно, что модель не совсем точно описывает экспериментальные данные, особенно в областях больших и малых углов рассеяния. Отклонение модели от экспериментальных результатов, очевидно, является следствием неверного выбора форм-фактора рассеивающего объекта и дополнительного вклада рассеяния от больших агрегатов, что не учитывается в модели.

**Модель гибких спутанных трубок.** Попытки описывать кривые рассеяния образцов УНТ с помощью форм-фактора жестких стержней или гибких цилиндров [14, 15, 17] способствовали разработке модели гибких спутанных трубок (ГСТ). Основной подход, используемый в модели ГСТ для описания экспериментальных профилей рассеяния, заключается в совмещении режима рассеяния форм-фактора (в данном случае трубки) с режимом рассеяния Гинье [18, 19]. Если  $L$  — длина трубы,  $T$  — толщина стенки,  $r_0$  и  $r_i$  — внешний и внутренний радиусы, то интенсивность рассеяния в четырех различных режимах можно оценить в определенном приближении.

Например, для  $q \ll 1/L$ , функция  $I(q)$  определяется как вклад Гинье  $G$ . Фактически это вклад от больших сферических агрегатов, которые состоят из спутанных УНТ. Принимая  $L \gg r_0 \gg T$ , получаем  $G = I(q \ll L) = (\Delta\rho)^2 V \phi$ , где  $(\Delta\rho)^2$  — квадрат разности плотностей полимерной матрицы и материала стенки трубки (углерода);  $V$  — объем одной трубки (исключая полую область);  $\phi$  — объемная доля материала стенок. Поскольку

значение  $q$  возрастает до  $q \cong (R_g)^{-1}$ , где  $R_g$  — радиус инерции одной трубки,

$$R_g^2 = \frac{L^2}{12} + \frac{r_0^2 + r_i^2}{2},$$

область изменения режимов характеризуется приближением Гинье [20]:

$$I(q < R_g^{-1}) = G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right).$$

При небольшом значении  $q$  ожидается, что рассеяние стержнеподобными объектами изменится на рассеяние трубкообразными. Поэтому в области  $(R_g)^{-1} < q < (r_0)^{-1}$  рассеяние представляется в виде рассеяния от стержнеподобных объектов  $I(q) = B_3 q^{-1}$ , где  $B_3$  — коэффициент, для определения которого проводят аналогию со значением  $B$  для жесткого стержня [14],  $B_3 = (\pi G)/L$ . Показатель степени при  $q$  определяет фрактальную размерность рассеивателя как  $-1$  для одномерного объекта. Это рассеяние от линейных структур большого размера.

В диапазоне  $(r_0)^{-1} < q < (r_0 - r_i)^{-1}$  интенсивность имеет вид  $I(q) = B_2 q^{-2}$ ,  $L^{-1} < q < (r_0 - r_i)^{-1}$ , где показатель степени  $-2$  характеризует двумерный объект. В этом диапазоне рассеиваемые структуры среднего размера соизмеримы поперечному сечению нанотрубки. Для того чтобы определить  $B_2$ , проводят аналогию с рассеянием от плоского диска [20] и используют форм-фактор для упрощенного диска:

$$B_{\text{disk}} = \frac{\pi G}{R^2} = \frac{\pi G}{R^2 V (\pi R^2 T_{\text{disk}})} = \frac{\pi G T_{\text{disk}}}{V},$$

где  $R$  и  $T_{\text{disk}}$  — радиус и толщина диска. По аналогии  $B_2$  для трубки определяется так:

$$B_2 = \frac{\pi^2 G T}{V},$$

где  $T = (r_0 - r_i)$  — толщина стенки, которая, как предполагается, является малой по сравнению с  $r_0$ . Коэффициент  $B_2$  пропорционален толщине стенки, но в данном случае, его нельзя определить точно.

Наконец, для структур маленького размера, например гладких стенок нанотрубки, в области высоких значений  $q$  используется выражение, которое вытекает из закона Порода [21]:

$$I(q) = B_1 q^{-4} = 2\pi (\Delta\rho)^2 S_V q^{-4}, \quad q \gg T^{-1},$$

где  $S_V$  — площадь поверхности, деленная на единицу объема,

$$S_V = \varphi \left[ \frac{2\pi (r_0^2 - r_i^2) + 2\pi L (r_0 - r_i)}{\pi L (r_0^2 - r_i^2)} \right].$$

Поэтому с учетом коэффициента Гинье выражение для  $B_1$  имеет вид

$$B_1 = \frac{2\pi G}{V^2} [2\pi (r_0^2 - r_i^2) + 2\pi L (r_0 - r_i)].$$

В модели ГСТ, как и в других рассмотренных выше моделях, используется обобщенный подход Бьюкейджа [18, 19], объединенный с режимом Гинье. Основные уравнения для модели ГСТ следующие:

$$I_{\text{TUBE}}(q) = P_G(q, r_0, L, T) + P_1(q, r_0, L, T) + P_2(q, r_0, L, T) + P_3(q, r_0, L, T), \quad (4)$$

$$P_G = G \exp\left(\frac{-(qR_g)^2}{3}\right), \quad (5)$$

$$P_3 = \left(\frac{B_3}{q}\right) \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{qR_g^2}{\sqrt{6}}\right) \right]^3 \exp\left[-\frac{q^2 r_0^2}{3}\right], \quad (6)$$

$$P_2 = \left(\frac{B_2}{q^2}\right) \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{qr_0}{\sqrt{6}}\right) \right]^3 \exp\left[-\frac{q^2 T^2}{3}\right], \quad (7)$$

$$P_1 = \left(\frac{B_1}{q^4}\right) \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{qT}{\sqrt{6}}\right) \right]^3. \quad (8)$$

В этих уравнениях в области изменения режима Гинье использованы величины  $r_0$  и  $T$ , в уравнениях (6), (7) они были определены аналитически с использованием форм-фактора упрощенной трубки.

Известно [9, 10, 17], что нанотрубки, диспергированные в растворе или полимерной матрице, как правило, проявляют значительную гибкость и часто существуют как агрегированные кластеры. Поскольку такая агрегация является фрактальной, основное уравнение (3) модели ГСТ следует умножить на структурный фактор  $S(q)$ , предложенный в работе [16] и использованный в модели гибких цилиндров (3). Учитывая структурный фактор, основное уравнение модели ГСТ можно записать в следующем виде:

$$I_{\text{F-TUBE}} = I_{\text{TUBE}}(q, \Delta\rho, \varphi, r_0, L_p, T) S(q, D, \xi, L_p). \quad (9)$$

Уравнение (9) описывает рассеяние от фрактального агрегата, состоящего из сильно спутанных УНТ.



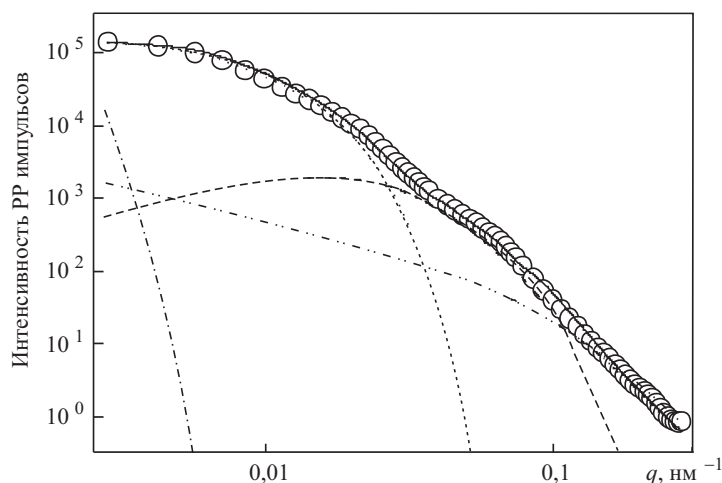


Рис. 3. Результат моделирования кривой МУРР для исследованных УНТ с использованием модели ГСТ:  $\circ$  — УНТ; — модель; - - - - вклад рассеяния от агрегатов; ..... вклад рассеяния от линейных структур большого размера; - - - вклад рассеяния от структур среднего размера; - · - · - · вклад рассеяния от структур малого размера

При моделировании кривой МУРР с помощью модели ГСТ (рис. 3) определены следующие параметры: средний внешний радиус УНТ — приблизительно 11 нм; средний внутренний радиус УНТ — приблизительно 8,5 нм; толщина стенки — 2,5 нм; персистентная длина, характеризующая гибкость трубки, — 80 нм; фрактальная размерность (массовый фрактал), характеризующая заполнения пространства изучаемого объекта, — 2,8. Как видно из рис. 3, модель достаточно точно описывает экспериментальные данные. К недостаткам модели ГСТ можно отнести большое число параметров подгонки, однако при анализе кривой рассеяния по участкам можно добиться неплохого совпадения модели и экспериментальных данных.

## Выводы

Таким образом, с помощью модели ГСТ, описываемой уравнением (9), в которой учтены различные вклады в общее рассеяние системы, можно с высокой точностью описать кривые малоуглового рассеяния для УНТ. Разработанная модель позволяет разделить вклады от структур разного размера, а также учитывать рассеяния от больших агрегатов УНТ. Полученные с помощью моделирования параметры дают исчерпывающую информацию о структуре и характере упорядочивания УНТ. Данная модель может применяться для определения структурных параметров УНТ не

только в чистом виде, а и для УНТ, диспергированных в различные среды, например полимер или жидкий кристалл, что очень важно для изготовления нанокompозитных материалов на их основе.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Varshney K.* Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, Properties and Applications // International Journal of Engineering Research and General Science. 2014, V. 2, № 4, p. 660—677.
2. *Saifuddin N., Raziah A.Z., Junizah A.R.* Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins // Journal of Chemistry. 2013, V. 2013, Article ID 676815, 18 p.
3. *Chavan R., Desai U., Mhatre P., Chinchole R.* A Review: Carbon Nanotubes // International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2012, V. 13, № 1, p. 125—134.
4. *Ghoshal S.* Polymer/Carbon Nanotubes (CNT) Nanocomposites Processing Using Additive Manufacturing (Three-Dimensional Printing) Technique: An Overview // Fibers. 2017, V. 5, p. 40-1—40-15.
5. *Thess A., Jee R., Nikolaev P. et al.* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes // Science. 1996, V. 273, p. 483—487.
6. *Rols S., Almairac R., Henrard L. et al.* Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles // Eur. Phys. J. B. 2000, V. 18, p. 201—205.
7. *Rols S., Goncharenko I.N., Almairac R. et al.* Polygonization of single-wall carbon nanotube bundles under high pressure // Phys. Rev. B. 2001, V. 64, p. 153401—153408.
8. *Mollaamin F., Monajjemi M.* Fractal Dimension on Carbon Nanotube-Polymer Composite Materials Using Percolation Theory // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. 2012, V. 9, № 4, p. 597—601.
9. *Schaefer D.W., Brown J.M., Anderson D.P. et al.* Structure and dispersion of carbon nanotubes // J. Appl. Cryst. 2003, V. 36, p. 553—557.
10. *Schaefer D.W., Zhao J., Brown J.M. et al.* Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes // Chemical Physics Letters. 2003, V. 375, p. 369—375.
11. *Inada T., Masunaga H., Kawasaki S. et al.* Smallangle X-ray Scattering from Multi-walled Carbon Nanotubes (CNTs) Dispersed in Polymeric Matrix // Chemistry Letters. 2005, V. 34, № 4, p. 524—525.
12. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка. 1982, 296 с.
13. *Vonk C.G.* FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. Geleen, DSM. 1974, 83 p.
14. *Zhao C., Hu G., Justice R. et al.* Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization // Polymer. 2005, V. 46, p. 5125—5132.
15. *Лысенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницкий Ю.А.* Структура багатощарових карбонанотрубок та нанокompозитів на їх основі // Фізика та хімія твердого тіла. 2010, **11**, № 2, с. 361—366.
16. *Teixeira J.* Small-Angle Scattering by Fractal Systems // J. Appl. Cryst. 1988, V. 21, № 6, p. 781—785.
17. *Brown J.M., Anderson D.P., Justice R.S. et al.* Hierarchical morphology of carbon single-walled nanotubes during sonication in an aliphatic diamine // Polymer. 2005, V. 46, p. 10854—10865.

18. *Beaucage G., Schaefer D.W.* Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach // *J Non-Cryst Solids*. 1994, V. 172, p. 797—805.
19. *Beaucage G.* Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering // *J. Appl. Cryst.* 1995, V. 28, № 6, p. 717—728.
20. *Schaefer D.W., Justice R.S., Koerner H. et al.* Large-scale morphology of dispersed layered silicates // *MRS Symp. Proc.* 2005, V. 840, Q3.3.1—Q.3.3.6.
21. *Roe R.-J.* *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. New York: Oxford University Press, 2000, 352 p.

Получена 11.04.18

#### REFERENCES

1. Varshney, K. (2014), “Carbon nanotubes: A review on synthesis, properties and applications”, *International Journal of Engineering Research and General Science*, Vol. 2, no. 4, pp. 660-677.
2. Saifuddin, N., Raziah, A.Z. and Junizah, A.R. (2013), “Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins”, *Journal of Chemistry*, Vol. 2013, Article ID 676815.
3. Chavan, R., Desai, U., Mhatre, P. and Chinchole, R. (2012), “A review: Carbon nanotubes”, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, Vol. 13, no. 1, pp. 125-134.
4. Ghoshal, S. (2017), “Polymer/carbon nanotubes (CNT) nanocomposites processing using additive manufacturing (three-dimensional printing) technique: An overview”, *Fibers*, Vol. 5, pp. 40-1–40-15.
5. Thess, A., Jee, R., Nikolaev, P., et al. (1996), “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science*, V. 273, pp. 483–487.
6. Rols S., Almairac R., Henrard L., et al. (2000), “Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles”, *Eur. Phys. J. B.*, Vol. 18, pp. 201-205.
7. Rols, S., Goncharenko, I.N., Almairac, R., et al. (2001), “Polygonization of single-wall carbon nanotube bundles under high pressure”, *Phys. Rev. B.*, Vol. 64, pp. 153401-153408.
8. Mollaamin, F. and Monajjemi, M. (2012), “Fractal dimension on carbon nanotube-polymer composite materials using percolation theory”, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, Vol. 9, no. 4, pp. 597-601.
9. Schaefer, D.W., Brown, J.M., Anderson, D.P., et al. (2003), “Structure and dispersion of carbon nanotubes”, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 36, pp. 553-557.
10. Schaefer, D.W., Zhao, J., Brown, J.M., et al. (2003), “Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 375, pp. 369-375.
11. Inada, T., Masunaga, H., Kawasaki, S., et al. (2005), “Small angle X-ray scattering from multi-walled carbon nanotubes (CNTs) dispersed in polymeric matrix”, *Chemistry Letters*, Vol. 34, no. 4, pp. 524-525.
12. Lipatov, Yu.S., Shilov, V.V., Gomza, Yu.P. and Kruglyak, N.E. (1982), *Rentgenograficheskie metody izucheniya polimernykh system [X-ray methods for studying polymer systems]*, Naukova Dumka, Kiev, USSR.
13. Vonk, C.G. (1974), *FFSAXS's Program for the processing of small-angle X-ray scattering data*, DSM, Geleen, Netherlands.
14. Zhao, C., Hu, G., Justice, R., et al. (2005), “Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization”, *Polymer*, Vol. 46, pp. 5125-5132.

15. Lysenkov, E.A., Gomza, Yu.P., Klepko, V.V. and Kunitsky, Yu.A. (2010), "The structure of the carbon nanotubes of nanocomposites on the basis of carbon nanotubes", *Fizyka ta himiya tverdoho tila*, Vol. 11, no. 2, pp. 361-366.
16. Teixeira, J. (1988), "Small-angle scattering by fractal systems", *J. Appl. Cryst.*, Vol. 21, no. 6, pp. 781-785.
17. Brown, J.M., Anderson, D.P., Justice, R.S., et al. (2005), "Hierarchical morphology of carbon single-walled nanotubes during sonication in an aliphatic diamine", *Polymer*, Vol. 46, pp. 10854-10865.
18. Beaucage, G. and Schaefer, D.W. (1994), "Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 172, pp. 797-805.
19. Beaucage, G. (1995), "Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering", *J. Appl. Cryst.*, Vol. 28, no. 6, pp. 717-728.
20. Schaefer, D.W., Justice, R.S., Koerner, H., et al. (2005), "Large-scale morphology of dispersed layered silicates", *MRS Symp. Proc.*, Vol. 840, Q. 3.3.1-Q.3.3.6.
21. Roe, R.-J. (2000), *Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science*, Oxford University Press, New York, USA.

Received 11.04.18

Е.А. Лисенков, С.І. Бохван, В.В. Клепко

#### СТРУКТУРНІ МОДЕЛІ ДЛЯ ОПИСУ РЕНТГЕНІВСЬКОГО РОЗСІЯННЯ ВІД ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Надано огляд найбільш коректних структурних моделей для опису малокутового рентгенівського розсіяння від вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Показано, що модель жорстких стержнів, в якій нанотрубки подано як стержні, не враховує їх гнучкість і агрегацію, тому погано узгоджується з експериментом. Модель гнучких циліндрів не враховує утворення великих агрегатів із ВНТ. Модель гнучких сплутаних трубок добре описує експеримент у широкому інтервалі кутів розсіяння і дозволяє отримувати вичерпну інформацію про структурні параметри ВНТ і їх агрегації.

*Ключові слова:* малокутове розсіяння рентгенівських променів, вуглецеві нанотрубки, структурні моделі, фрактальна агрегація, радіус інерції.

Е.А. Lysenkov, S.I. Bohvan, V.V. Klepko

#### STRUCTURAL MODELS FOR DESCRIBING X-RAY SCATTERING FROM CARBON NANOTUBES

An overview of the most correct structural models for describing small-angle X-ray scattering from carbon nanotubes (CNT) is presented in the article. It is shown that the model of rigid rods, in which nanotubes are presented as rods, does not allow for their flexibility and aggregation, so it agrees badly with the experiment. The model of flexible cylinders does not take into account the formation of large aggregates from CNT. The model of flexible tangled tubes describes well the experiment in a wide range of scattering angles and allows obtaining comprehensive information on the structural parameters of CNT and their aggregation.

*Keywords:* small angle X-ray scattering, carbon nanotubes, structural models, fractal aggregation, radius of gyration.

*ЛЫСЕНКОВ Эдуард Анатольевич, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и математики Николаевского национального университета им. В.А. Сухомлинского. В 2008 г. окончил Николаевский госуниверситет им. В.А. Сухомлинского. Область научных исследований — структура, электрические и теплофизические свойства полимерных нанокомпозитов, процессы перколяции в нанонаполненных полимерных системах.*

*БОХВАН Сергей Иванович, аспирант Ин-та химии высокомолекулярных соединений НАН Украины. В 2013 г. окончил Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко. Область научных исследований — фрактальные структуры в физике полимеров, структурирование наночастиц.*

*КЛЕПКО Валерий Владимирович, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. отделом физики полимеров, зам. директора по научной работе Ин-та химии высокомолекулярных соединений НАН Украины. В 1985 г. окончил Киевский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко. Область научных исследований — процессы перколяции в полимерных гелях и нанонаполненных полимерных системах, критические явления в полимерных растворах, фрактальные структуры в физике полимеров.*

