

## КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАЯВНОСТІ ГРАФЕНОПОДІБНОГО КЛАСТЕРА НА ЕНЕРГІЮ КОВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ ФРАГМЕНТА ПОЛІАМІДУ В НАНОКОМПОЗИТІ

Є.М. Дем'яненко, М. І. Терещ, В.В. Лобанов, Ю.І. Семенцов, В.С. Куць,  
М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: Demianenko\_en@ukr.net*

*Методом теорії функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP, базисним набором 6-31G(d,p) і дисперсійною поправкою Грімме розраховані величини енергії ковалентних зв'язків у вільній молекулі диолігомера  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти (АКК) та при її входженні до складу міжмолекулярного комплексу з графеноподібною площиною. Ці розрахунки були виконані з метою з'ясування впливу наявності вуглецевих наповнювачів на стійкість термопластичних полімерів, до яких відносяться олігомери АКК. Оскільки, відомо, що для них енергія хімічних зв'язків в полімерній матриці корелює з енергією розриву відповідного наноконкомпозиту.*

*Як фрагмент поліаміду використано диолігомер АКК, який утворюється при конденсації двох молекул АКК, а за графеноподібну площину вибрано поліароматичну молекулу бруто-складом  $C_{48}H_{18}$ , яка є співрозмірною з димером розглянутого аміду.*

*Енергія ковалентного зв'язку розраховувалась, виходячи з того, що ця величина чисельно тотожна енергетичному ефекту реакції його гомолітичного розриву з утворенням двох радикалів в дублетному стані. Аналіз результатів квантовохімічних досліджень свідчить, що зв'язок між атомами азоту і вуглецю ( $-HN-CO-$ ), в амідній групі вільної молекули диолігомеру АКК виявився найміцнішим і його енергія становить 447.1 кДж/моль.*

*В утвореному наноконкомпозиті поліамід-фрагмент графеноподібною площиною енергія всіх досліджених ковалентних зв'язків значно збільшується в порівнянні з вільною молекулою диолігомеру АКК. Це свідчить про можливе підвищення термічної стійкості даного наноконкомпозиту, що корелює з експериментальними даними.*

**Ключові слова:** *поліамід, наноконкомпозит, графеноподібна площина, метод теорії функціоналу густини, кластерне наближення, гомолітичний розрив ковалентного зв'язку*

### Вступ

На сьогоднішній день одним з перспективних і актуальним напрямів розвитку сучасної прикладної науки є одержання полімерних наноконкомпозитів, наділених унікальними властивостями [1]. Створення наноконкомпозитів базується на фундаментальних дослідженнях фізико-хімічних процесів їх формування та будови на атомарному рівні. В [2, 3] описані методики використання сполук різної хімічної природи в наномірному стані, як модифікаторів полімерних матриць, зокрема таких полімерів як поліетилен, поліпропілен, поліамід тощо.

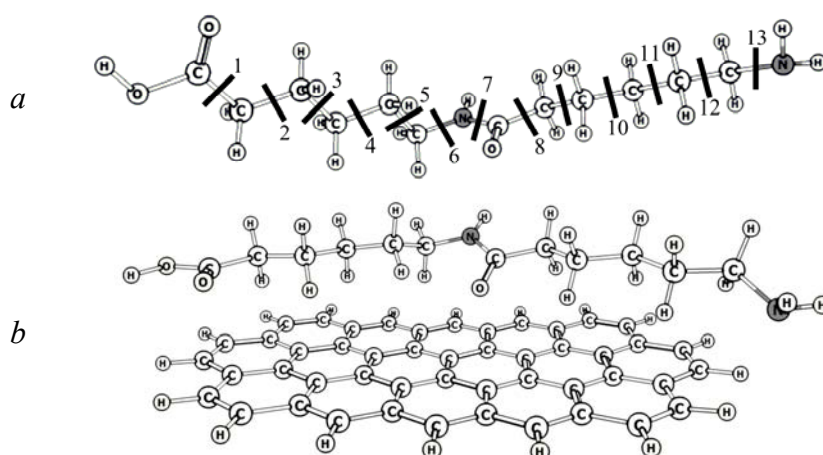
Як наповнювач, часто використовують вуглецеві матеріали, зокрема, терморозширений графіт [4], графен [5] та вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [6, 7]. Ці матеріали вважаються одними із найкращих армуючими матеріалами для полімерів [2], які змінюють фізико-механічні властивості одержаного наноконкомпозиту. Зокрема, виявлено,

що додавання досить малої кількості (до 5 мас. %) ВНТ до термопластичних полімерів, підвищує модулі еластичності та міцності одержаного матеріалу на 50 % [8]. Крім того, включення вуглецевих нанотрубок в матрицю поліаміду в кількостях 5 мас. % призводить до немонотонної зміни ступеня кристалічності матриці від вмісту ВНТ, що впливає на електрофізичні і термодинамічні властивості одержаних нанокомпозитів [9–10]. Однак, вплив ВНТ на властивості одержаних нанокомпозитів на основі поліаміду на атомарному рівні остаточно не з'ясовано. Це можна зробити методами комп'ютерного моделювання. У літературі наявні дані щодо взаємодії та властивостей композитів органічних полімерів з нанотрубками, з'ясованих методами квантової хімії [11–14]. Зокрема, в [14] описана взаємодія графеноподібних кластерів, як моделей зовнішньої поверхні ВНТ, з фрагментами поліетилену і поліпропілену. Показано, що енергія міжмолекулярної взаємодії фрагментів даних полімерів при наявності графеноподібного кластера більша, ніж у випадку безпосередньої взаємодії фрагментів полімерів між собою, чим і пояснюється підвищення міцності і термічної стабільності утворених нанокомпозитів в порівнянні з ненаповненими полімерами [15, 16].

Відомо [17], що для термопластичних полімерів (до яких відноситься поліамід), енергія хімічних зв'язків в полімерній матриці корелює з температурою плавлення відповідного полімеру. Тому, для встановлення впливу наявності вуглецевих матеріалів на стійкість та міцність одержаних поліамідвмісних нанокомпозитів, в даній роботі методами квантової хімії було розраховано енергію гомолітичного розриву ковалентних зв'язків у діолігомері  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти (АКК).

### Об'єкти і методи дослідження

Методом теорії функціонала густини (DFT) з функціоналом B3LYP [18, 19] із залученням дисперсійної поправки Грімме - D3 [20, 21] і базисного набору 6-31G(d,p) за допомогою програми GAMESS (US) [22] розраховувались величини енергії ковалентних зв'язків ( $\Delta E_{bond}$ ) молекули діолігомера АКК в ізолюваному стані і у комплексі з графеноподібною площиною (ГП). Як олігомер поліаміду використано димер, утворений конденсацією двох молекул  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти (рис. 1 *a*), а за графеноподібну площину було вибрано кластер брутто-складом  $C_{48}H_{18}$  (рис. 1 *b*), який є співрозмірним з найпростішим олігомерам АКК, димером амідів (рис. 1). На рис. 1 *a* вказані номери позицій хімічних зв'язків діолігомера АКК, енергію яких розраховували.

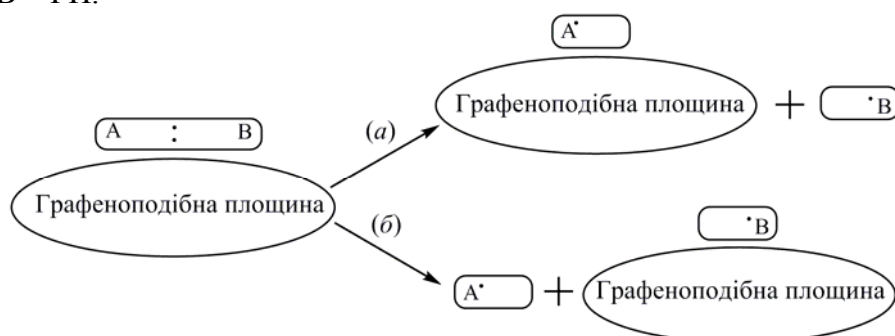


**Рис. 1.** Моделі ізолюваного діолігомера АКК (*a*) та у складі міжмолекулярного комплексу з графеноподібною площиною (*b*), які були використані для розрахунків енергії гомолітичних розривів ковалентних С–С та С–N зв'язків у димері амідів в позиціях 1–13

Енергії ковалентних зв'язків розраховували, враховуючи те, що ця величина чисельно відповідає енергетичному ефекту реакції гомолітичного розриву ковалентних зв'язків з утворенням двох радикалів, в дублетному стані,  $AB \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$ , згідно формули:

$$\Delta E_{bond} = (E_{tot}(A^\bullet) + E_{tot}(B^\bullet)) - E_{tot}(AB), \quad (1)$$

де  $E_{tot}(A^\bullet)$  і  $E_{tot}(B^\bullet)$  – повна енергія (радикалів) фрагментів димера аміду,  $E_{tot}(AB)$  – повна енергія димера аміду. В міжмолекулярному комплексі димера аміду з ГП ( $AB \cdots ГП$ ) гомолітичний розрив кожного із ковалентних зв'язків в олігомері АКК може відбуватися двома шляхами (рис. 2). Згідно першого шляху (а) відбувається розрив зв'язку А–В в комплексі  $AB \cdots ГП$  і десорбується фрагмент  $B^\bullet$  в дублетному стані з утворенням міжмолекулярного комплексу  $A^\bullet \cdots ГП$ . В другому випадку (б) відбувається десорбція радикала фрагменту  $A^\bullet$  також в дублетному стані з утворенням міжмолекулярного комплексу  $B^\bullet \cdots ГП$ .



**Рис. 2.** Схема можливих шляхів гомолітичного розриву ковалентного зв'язку в молекулі поліаміду, яка є складовою комплексу з графеноподібною площиною

Тому, при розгляді деструкції олігомера аміду в наноккомпозиті з ГП,  $\Delta E_{bond}$  розраховувалась за формулами (2) та (3):

$$\Delta E_{bond} = (E_{tot}(A^\bullet \cdots ГП) + E_{tot}(B^\bullet)) - E_{tot}(AB \cdots ГП), \quad (2)$$

$$\Delta E_{bond} = (E_{tot}(B^\bullet \cdots ГП) + E_{tot}(A^\bullet)) - E_{tot}(AB \cdots ГП), \quad (3)$$

де  $E_{tot}(A^\bullet \cdots ГП)$  та  $E_{tot}(B^\bullet \cdots ГП)$  – повні енергії міжмолекулярних комплексів фрагментів ( $A^\bullet$  і  $B^\bullet$ ) поліаміду з ГП,  $E_{tot}(AB \cdots ГП)$  – повна енергія комплексу діолігомера АКК з ГП.

Враховуючи вищезазначене, при аналізі результатів розрахунків енергій гомолітичного розриву для кожного ковалентного зв'язку використано по дві величини.

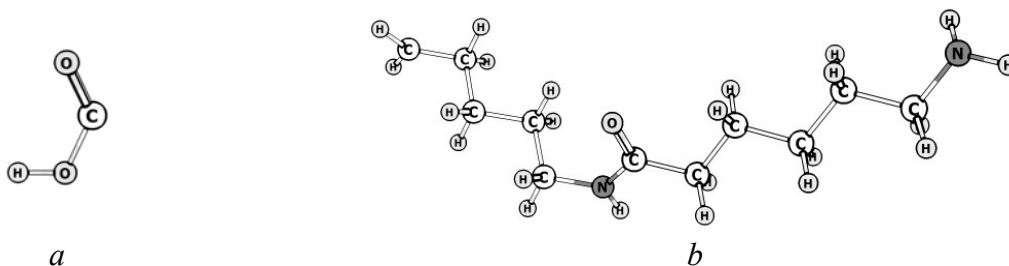
Енергія десорбції ( $\Delta E_{ads}$ ) фрагментів  $A^\bullet$  та  $B^\bullet$  діолігомера поліаміду з поверхні ГП розраховувалась за формулою:

$$\Delta E_{ads} = (E_{tot}(ГП) + E_{tot}(A^\bullet)) - E_{tot}(A^\bullet \cdots ГП) \quad (4)$$

### Результати і обговорення

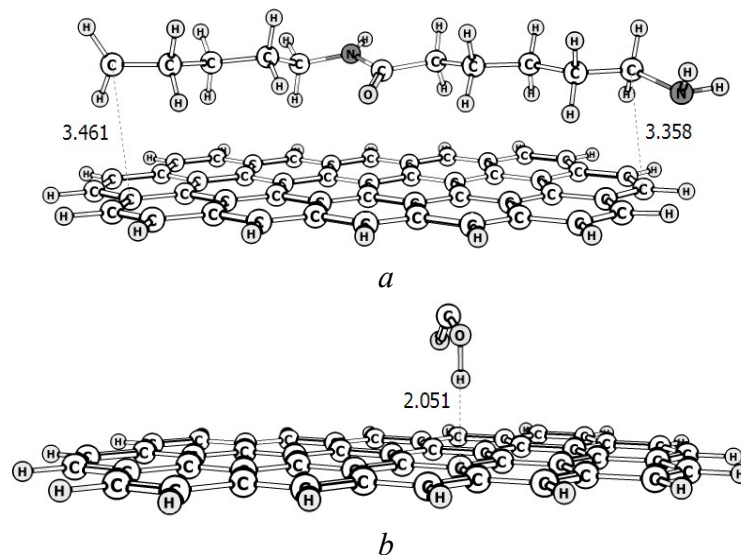
Для початку детально розглянуто процес гомолітичного розриву ковалентних зв'язків діолігомера аміду в ізолюваному стані, а саме розрив зв'язку (НООС–С) в позиції 1, (рис. 1 а). Внаслідок цього утворюються два радикали: радикал карбоксильної групи НООС $^\bullet$  (рис. 3 а) та радикал  $^\bullet\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ , який зображений на рис. 3 б. Енергетичний ефект цієї реакції становить 419.1 кДж/моль.

При розрахунках енергії цього зв'язку (НООС–С) в комплексі  $AB \cdots ГП$ , як було зазначено вище (рис. 2), розглядалися два випадки. Згідно першого – карбоксильна група внаслідок розриву зв'язку в позиції (1) десорбується з поверхні ГП, а у складі міжмолекулярного комплексу залишається радикал фрагмента поліаміду (рис. 4 а).



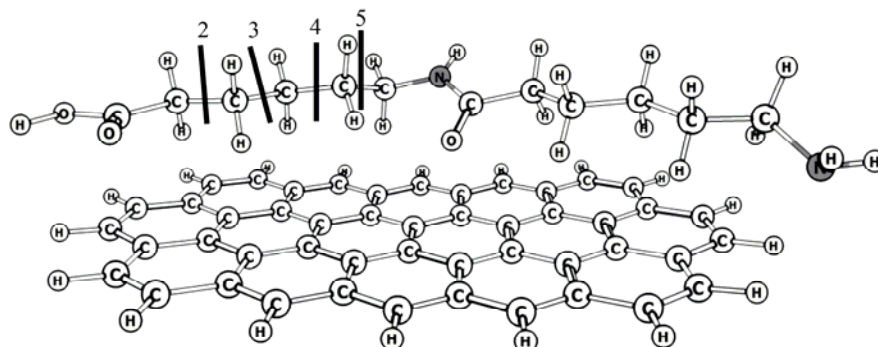
**Рис. 3.** Рівноважні структури радикалів, які утворюються внаслідок розриву ковалентного зв'язку С–СООН в позиції 1 ізольованого димера аміду

Енергетичний ефект цього процесу, розрахований за формулою (2), складає 440.9 кДж/моль, що на 21.8 кДж/моль переважає аналогічну величину для ізольованої молекули. Згідно другого варіанту — карбоксильна група залишається в складі міжмолекулярного комплексу з ГП (рис. 4 б), а радикал [ $\bullet$ СООН] десорбується (рис. 3 б). Енергетичний ефект реакції в цьому випадку, розрахований за формулою (3), становить 531.7 кДж/моль. Це пов'язано з тим, що для десорбції радикала з ГП, який показаний на рис. 3 б, згідно розрахунків за формулою (4) потрібно більше енергії (139.3 кДж/моль), ніж на десорбцію карбоксильної групи, яка складає 48.5 кДж/моль.



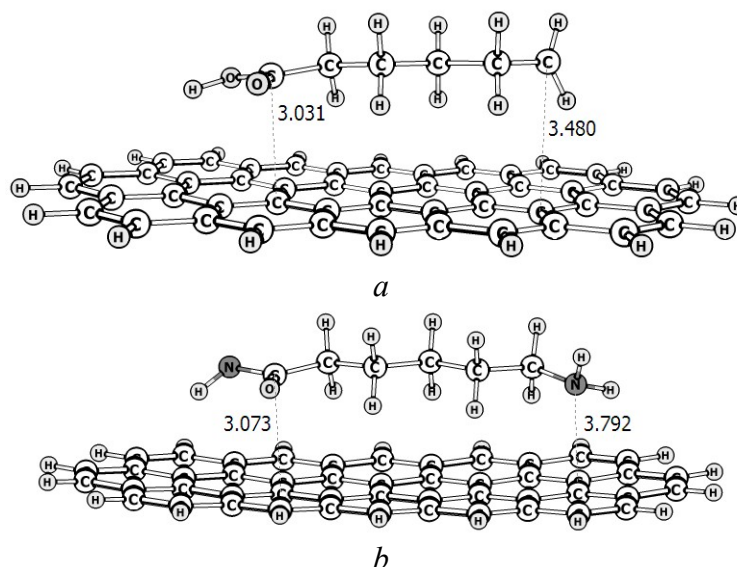
**Рис. 4.** Рівноважні структури міжмолекулярних комплексів, які утворюються внаслідок адсорбції продуктів дисоціації зв'язку 1 в діолігомері аміду

Далі розглядалися процеси деструкції однотипних зв'язків ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ ) в позиціях 2–5 у вільній молекулі димера аміду та у комплексі з ГП (рис. 5). Енергетичні ефекти цих процесів для ізольованої молекули, як видно з таблиці, менші ніж аналогічна величина для гомолітичного відриву карбоксильної групи і становлять 376.8, 397.7, 394.3 та 363.7 кДж/моль відповідно. Енергетичні ефекти цих процесів в міжмолекулярних комплексах з ГП, подібно до розриву 1, є більшими в порівнянні з вільною молекулою, не залежно від шляху реакції (рис. 2) і становлять 406.4, 435.5, 485.6 та 406.6 кДж/моль відповідно для шляху (а), (десорбція продукту реакції меншого розміру). Для шляху (б) величини енергетичних ефектів також є більшими, ніж для вільної молекули і складають 485.5, 485.2, 477.2 та 433.8 кДж/моль відповідно.



**Рис. 5.** Рівноважна структура міжмолекулярного комплексу димера амиду з ГП, гомолітична деструкція ковалентних зв'язків ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ ) в позиціях 2-5

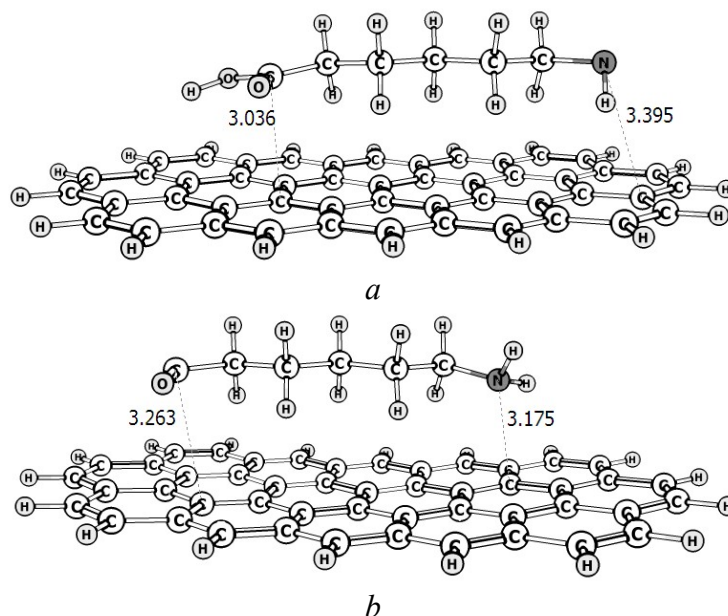
Далі розглядався розрив зв'язку в позиції 6. Як видно з рис. 1 *a*, це зв'язок між атомами азоту і вуглецю ( $-\text{HN}-\text{CH}_2-$ ). Енергетичний ефект цього процесу є значно більшим за вище розглянуті процеси з розривом  $\text{C}-\text{C}$  зв'язків і для вільної молекули становить 430.5 кДж/моль. За участі ГП енергетичні ефекти зростають і складають 475.4 і 487.5 кДж/моль відповідно. Як видно, для цих альтернативних процесів за участі ГП відносно адсорбції утворених фрагментів, енергетичні параметри відрізняються лише на 12.1 кДж/моль. Це пов'язано з тим, що внаслідок розриву зв'язку ( $-\text{HN}-\text{CH}_2-$ ) (позиція 6), утворюються два радикали майже однакового розміру (рис. 6) і величини їх енергії десорбції з поверхні ГП приблизно однакові і становлять 116.3 та 104.1 кДж/моль.



**Рис. 6.** Рівноважні структури міжмолекулярних комплексів ГП та радикалів, які утворюються при розриві ковалентного зв'язку ( $-\text{HN}-\text{CH}_2-$ ) в позиції 6, олігомера амиду

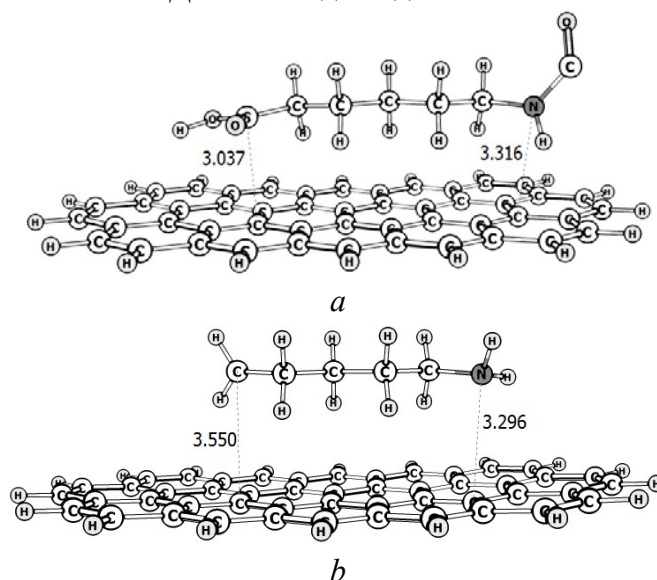
Енергія зв'язку в позиції 7 (рис. 1 *a*) між атомами азоту і вуглецю амідної групи ( $-\text{HN}-\text{CO}-$ ), який називають ще «пептидним» оскільки аналогічний є в поліпептидах, для ізольованої молекули виявилась найвищою (див. таблицю) і становить 447.1 кДж/моль. Досить висока енергія даного типу зв'язків підтверджується літературними даними [23]. Енергія цього зв'язку в міжмолекулярному комплексі з ГП (рис. 1 *b*) зростає до 509.1 для шляху (*a*) та до 486.0 кДж/моль, для шляху (*b*). Така різниця величин енергії цього зв'язку пояснюється відмінністю значень енергії десорбції з ГП радикалів фрагментів  $\text{HO}-\text{CO}-$  ( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>- $\text{NH}^\bullet$  та  $\text{O}=\text{C}-$ ( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>- $\text{NH}_2^\bullet$  (рис. 7), значення яких складає 98.4 та 122.2 кДж/моль.





**Рис. 7.** Рівноважна просторова будова міжмолекулярних комплексів ГП з продуктами розриву зв'язку 7 ( $-\text{HN}-\text{CO}-$ ), в молекулі діолігомера аміду при її входженні в комплекс з графеноподібною площиною

Розрив зв'язку між двома атомами вуглецю ( $-\text{OC}-\text{CH}_2-$ ) в позиції 8 (рис. 1, *a*) у вільній молекулі є менш енергозатратним у порівнянні з сусідніми  $\text{C}-\text{N}$  зв'язками (поз. 7 та б) і його енергетичний ефект становить 384.5 кДж/моль. В присутності ГП незалежно від шляху реакції (рис. 2) ці величини є більшими, в порівнянні з ізольованою молекулою і мають значення 414.1 та 463.0 кДж/моль відповідно.

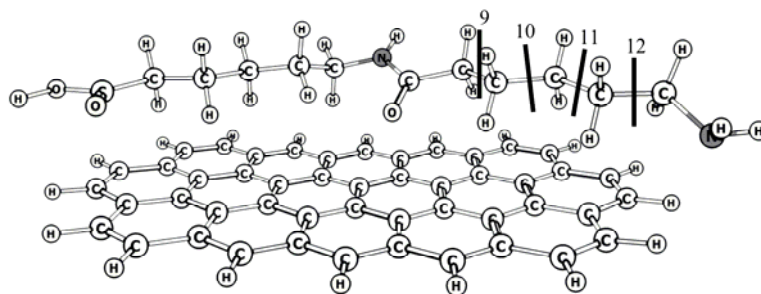


**Рис. 8.** Рівноважні структури міжмолекулярних комплексів, які утворюються внаслідок розриву зв'язку ( $-\text{OC}-\text{CH}_2-$ ) в молекулі димера аміду (позиція 8) при її входженні в комплекс з ГП

Для вільної молекули, величини енергії гомолітичного розриву однотипних ковалентних зв'язків ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ ) в позиціях 9–11 (рис. 9) поступово збільшуються по мірі наближення до кінцевої аміногрупи від 376.8 до 390.0 кДж/моль. Зв'язок ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ ), який розміщений безпосередньо біля аміногрупи (позиція 12) є слабкішим за попередні і енергія його розриву становить лише 346.3 кДж/моль (див. таблицю) що

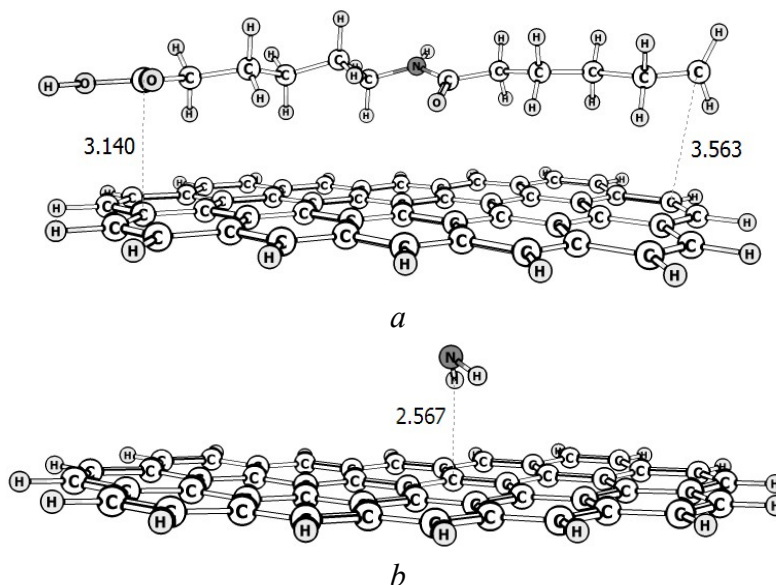
можна пояснити перерозподілом електронної густини на сусідніх атомах вуглецю безпосередньо біля полярної групи ( $-\text{NH}_2$ ) [24].

Енергетичні ефекти цих процесів, при наявності діолігомеру аміду у складі з ГП (рис. 9), подібно до попереднього випадку є більшими в порівнянні з вільною молекулою, незалежно від шляху процесу. Зберігається аналогічна тенденція, як і для ізольованої молекули, а енергетичні ефекти у випадку шляху (а) становлять 397.4, 425.0, 470.6 та 366.8 кДж/моль відповідно. Для шляху (б) величини енергетичних ефектів також є більшими, ніж для газової фази і складають 467.9, 490.9, 504.3 та 437.5 кДж/моль. Як видно з табл. 1, ці величини є близькими за значеннями до аналогічних значень для зв'язків в позиціях 2–5 (рис. 5).



**Рис. 9.** Гомолітична деструкція ковалентних зв'язків ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ ) в позиціях 9-12

Аналіз результатів квантовохімічних розрахунків свідчить, що енергія зв'язку між атомами вуглецю і азоту аміногрупи (позиція 13) є значно менша (374.1 кДж/моль) у порівнянні з аналогічними, вище розглянутими, для позицій 6 і 7 (430.5 і 447.1 кДж/моль), що узгоджується з літературними даними щодо енергії пептидних зв'язків і зв'язків з аміногрупою ( $-\text{NH}_2$ ) [23]. За участі ГП енергія цього зв'язку, як і у всіх вище розглянутих випадках, є більшою (див. таблицю), і складає 447.8 та 508.5 кДж/моль для шляхів (а) та (б) відповідно. Така суттєва різниця величин енергії зв'язків для шляхів (а) та (б) пояснюється тим, що енергія десорбції з ГП радикала аміногрупи значно менша (26.7 кДж/моль) в порівнянні з аналогічною величиною для продукту реакції більшого розміру (87.4 кДж/моль).



**Рис. 10.** Рівноважні структури міжмолекулярних комплексів ГП з продуктами деструкції ковалентного зв'язку ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}_2$ ) димера аміду (позиція 13) при її входженні в комплекс з ГП

**Таблиця.** Енергія гомолітичного розриву ковалентних зв'язків у вільній молекулі димера аміду та у складі міжмолекулярного комплексу з графеноподібною площиною

№ зв'язку в димері аміду	$\Delta E$ (вільна молекула)	$\Delta E$ (ГП-фрагмент 1)	$\Delta E$ (ГП-фрагмент 2)
<b>1</b> (HOOC-CH <sub>2</sub> -)	419.1	440.9	531.7
2 (-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -)	376.8	406.4	485.5
3 (-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -)	397.7	435.5	485.2
4 (-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -)	394.3	485.5	477.2
5 (-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -)	363.7	406.6	433.8
<b>6</b> (-H <sub>2</sub> C-NH-)	430.5	475.4	487.5
<b>7</b> (-HN-CO-)	447.1	509.8	486.0
<b>8</b> (-OC-CH <sub>2</sub> -)	384.5	414.1	463.0
9 (-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -)	376.8	397.4	467.9
10 (-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -)	388.4	425.0	490.9
11 (-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -)	390.0	470.6	504.3
12 (-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -)	346.3	366.8	437,5
<b>13</b> (-H <sub>2</sub> C-NH <sub>2</sub> )	374.1	447.8	508.5

## Висновки

Аналіз результатів квантовохімічних розрахунків засвідчує, що незалежно від вибраного ковалентного зв'язку в молекулі діолігомера аміду, наявність графеноподібною площини значно збільшує енергію ковалентних зв'язків молекули димера  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти. Зв'язок між атомами азоту і вуглецю (-HN-CO-), в амідній групі вільної молекули діолігомеру виявився найміцнішим.

В наноккомпозиті поліамід-фрагмент графеноподібною площини збільшення енергії всіх досліджених ковалентних зв'язків в порівнянні з вільною молекулою димера  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти, яке може бути поясненням підвищення термічної стійкості наноккомпозиту поліаміду з вуглецевими наповнювачами. Результати виконаних розрахунків корелюють з експериментальними даними [10].

## Література

1. Shaoyun Fu, Zheng Sun, Pei Huang, Yuanqing Li Ning Hu. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review // Nano Materials Science. – 2019. – V. 1, No 1. – P. 2–30.
2. Крючков В.А., Крючков М.В., Выморков Н.В. и др. Получение полимерных наноккомпозитов с использованием гранулированных многослойных углеродных нанотрубок // Композиты и наноструктуры. – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 223–229.
3. Zeranska-Chudek K., Lapinska A., et al. Study of the absorption coefficient of graphene-polymer composites // SCI REP-UK. – 2018. – V. 8, No 9132. – P. 1–8.
4. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М. Углеродные и композиционные материалы из природных графитов // Журнал СФУ. Химия. – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 11–22.
5. Wang M., Yan C., Lin M. Graphene Nanocomposites // Composites and Their Properties. – 2012. – P. 17–36.
6. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tkachev A.G., Tugolukov E.N. Functionalization of Carbon Nanotubes: Methods, Mechanisms and Technological Realization // Advanced Materials & Technologies. – 2018.– No. 2. – P. 18–41.
7. Lau K. T Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 370, No 3–4. – P. 399–405



8. Coleman J. N., Curran S., Dalton A. B. et al. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, No 12. – P. 7492–7495.
9. Лісова О. М., Махно С. М., Гуня Г. М. та ін. Електрофізичні властивості системи поліамід–графенові нанопластили // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2017. Т. 15, № 2. – С. 289–298.
- 10 Kartel M., Sementsov Yu., Mahno S. et al. Polymer composites filled with multiwall carbon nanotubes. // *Univers. J. Mater Sci.* – 2016. – V. 4, No 2. – P. 23–31.
11. Mehdizadeh K., Giahi M. A DFT study on N-6-amino-hexylamide functionalized single-walled carbon nanotubes in interaction with silver ion in a gaseous environment // *J. Nanostructure Chem.* – 2019. – V. 9, No 1. – P. 39–51.
12. Terets M.I., Demianenko E.M., Zhuravsky S.V. et al. Quantum chemical study on the interaction of carbon nanotube with polyethylene and polypropylene oligomers // *CPTS.* – 2019. – V. 10, No 1. – P. 75–86.
13. Khostavan S., Fazli M., Ahangari M. G. Rostamiyan Y. The Effect of Interaction between Nanofillers and Epoxy on Mechanical and Thermal Properties of Nanocomposites: Theoretical Prediction and Experimental Analysis // *Advances in Polymer Technology.* – 2019. – V. 4. – P. 1–8.
14. Zhang Q., Zhao X., Sui G., Yang X. Surface sizing treated MWCNTs and its effect on the wettability, interfacial interaction and flexural properties of MWCNT/Epoxy nanocomposites // *Nanomat.* – 2018. – V. 8, No 9. – P. 680–695.
15. Семенцов Ю. І., Приходько Г. П., Картель М. Т. та ін. Композити поліпропілен – вуглецеві нанотрубки: структурні особливості, фізико-хімічні властивості // *Поверхність.* 2012. – №. 4(19). – С. 203–212.
16. Семенцов Ю.І., Махно С.М., Журавський С.В., Картель М.Т. Властивості композитів поліетилен–вуглецеві нанотрубки // *ХФТП.* – 2017. – Т. 8, № 2. – С. 107–119.
17. Sun S. F. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues.* – NY: Wiley. – 2004. – 576 p.
18. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, No 7. – P. 5648–5652.
19. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37, No 2. – P. 785–789.
20. Grimme S. Density functional theory with London dispersion corrections // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2011. V. 1. – P. 211–228.
21. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory // *J. Comput Chem.* – 2011. – V. 32, No 7. – P. 1456–1465.
22. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, No 11. – P. 1347–1363.
23. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика: физ.-хим. свойства, методики, библиография.* Москва: Мир, 1976. 541 с.
24. Smith M. B., March J. *March's advanced organic chemistry reactions, mechanisms, and structure.* Sixth Edition. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2007. 2357 p.

## References

1. Shaoyun Fu, Zheng Sun, Pei Huang, Yuanqing Li Ning Hu. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science.* 2019. 1(1): 2.
2. Krychkov Y.A., Krychkov M.V., Vymorkov N.V. Portnova Y.M., Bushansky N.V., Bushansky S.N. Preparation of polymeric nanocomposites by using granulated multilayer carbon nanotubes. *Composites and nanostructures.* 2014. 6(4):223 [in Russian].

3. Zeranska-Chudek K., Lapinska A., Wroblewska A. Judek J., Duzynska A., Pawlowski M., Witowski A. M., Zdrojek M. Study of the absorption coefficient of graphene-polymer composites. *SCI REP-UK*. 2018. **8**: 9132.
4. Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N., Mikova N. M. Synthesis and Properties of Carbonaceous and Composite Materials from Natural Graphite. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. **6**(1): 11 [in Russian].
5. Wang M., Yan C., Lin M. Graphene Nanocomposites. *Composites and Their Properties*. 2012: 17.
6. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tkachev A.G., Tugolukov E.N. Functionalization of Carbon Nanotubes: Methods, Mechanisms and Technological Realization. *Advanced Materials & Technologies*. 2018. **2**:18.
7. Lau K. T Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites. *Chem. Phys. Lett.* 2003. **370**(3-4): 399.
8. Coleman J. N., Curran S., Dalton A. B., Davey A.P., McCarthy B., Blau W., Barklie R.C. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite *Phys. Rev. B*. 1998. **58**: 7492.
9. Lisova O.M., Makhno S.M., Gunya G.M., Sementsov Yu. I., Kartel M.T. Electronic power systems polyamide – graphene nanoplates *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. **15**(2): 289 [In Ukrainian].
- 10 Kartel M., Sementsov Yu., Mahno S., Trachevskiy V., Bo Wang Polymer composites filled with multiwall carbon nanotubes. *Univers. J. Mater Sci*. 2016. **4**(2): 23.
11. Mehdizadeh K., Giahi M. A DFT study on N-6-amino-hexylamide functionalized single-walled carbon nanotubes in interaction with silver ion in a gaseous environment *J. Nanostructure Chem*. 2019. **9**(1): 39.
12. Terets M.I., Demianenko E.M., Zhuravsky S.V. Chernyuk O.A., Kuts V.S., Grebenyuk A.G., Sementsov Yu.I., Kokhtych L.M., Kartel M.T. Quantum chemical study on the interaction of carbon nanotube with polyethylene and polypropylene oligomers. *CPTS*. 2019. **10**(1): 75.
13. Khostavan S., Fazli M., Ahangari M. G. Rostamiyan Y. The Effect of Interaction between Nanofillers and Epoxy on Mechanical and Thermal Properties of Nanocomposites: Theoretical Prediction and Experimental Analysis. *Advances in Polymer Technology*. 2019. **4**:1. (doi: 10.1155/2019/8156718).
14. Zhang Q., Zhao X., Sui G., Yang X. Surface sizing treated MWCNTs and its effect on the wettability, interfacial interaction and flexural properties of MWCNT/Epoxy nanocomposites. *Nanomat*. 2018. **8**(9): 680.
15. Sementsov Yu.I., Prikhodko G.P, Kartel N.T., Mahno S.M., Grabovsky Yu.E., Aleksyeyev O.M., Pinchuk-Rugal T.M. Polypropylene-carbon nanotubes composites: structural features, physical and chemical properties. *Surface*. 2012. **4**(19): 203 [in Ukrainian].
16. Sementsov Yu.I., Makhno S.N., Zhuravsky S.V., Kartel M.T. Properties of polyethylene-carbon nanotubes composites *CPTS*. 2017. **8**(2): 107 [in Ukrainian].
17. Sun S. F. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*. (Wiley, New York, 2004).
18. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**(7): 5648.
19. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988. **37**(2): 785.
20. Grimme S. Density functional theory with London dispersion corrections. *WIREs Comput. Mol. Sci*. 2011. **1**: 211.
21. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory *J. Comput Chem*. 2011. **32**: 1456.

22. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. 14(11): 1347.
23. Gordon A., Ford R. *The chemist's companion a handbook of practical data, techniques, and references.* (New York: Wiley, 1973).
24. Smith M. B., March J. *March's advanced organic chemistry reactions, mechanisms, and structure. Sixth Edition.* (Hoboken, New Jersey: Wiley, 2007).

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАЛИЧИЯ ГРАФЕНОПОДОБНОГО КЛАСТЕРА НА ЭНЕРГИЮ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЕЙ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИАМИДУ В НАНОКОМПОЗИТОВ

Е.Н. Демяненко, М. И. Терец, В. В. Лобанов, Ю.И. Семенцов, В.С. Куц, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: Demianenko\_en@ukr.net*

Методом теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, базисным набором 6-31G (d,p) и дисперсионной поправкой Гримме рассчитаны величины энергии ковалентных связей в свободной молекуле диолигомера  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты (АКК) и при ее вхождении в состав межмолекулярного комплекса с графеноподобной плоскостью. Эти расчеты были выполнены с целью выяснения влияния наличия углеродных наполнителей на устойчивость термопластичных полимеров, к которым относятся олигомеры АКК. Поскольку известно, что для них, энергия химических связей в полимерной матрице коррелирует с энергией разрыва соответствующего нанокompозита.

Как фрагмент полиамида использовано диолигомер АКК, который образуется при конденсации двух молекул АКК, а за графеноподобную плоскость выбрано полиароматическую молекулу брутто-составом  $C_{48}H_{18}$ , которая является соразмерно с димером рассматриваемого амида.

Энергия ковалентной связи рассчитывалась, исходя из того, что эта величина численно тождественна энергетическому эффекту реакции его гомолитического разрыва с образованием двух радикалов в дублетные состояния. Анализ результатов Квантовохимические исследования свидетельствует, что связь между атомами азота и углерода ( $-HN-CO-$ ), в амидной группе свободной молекулы диолигомеру АКК оказался прочным и его энергия составляет 447.1 кДж/моль.

В образованном нанокompозите полиамид-фрагмент графеноподобной плоскости энергия всех исследованных ковалентных связей значительно увеличивается по сравнению со свободной молекулой диолигомеру АКК. Это свидетельствует о возможном повышении термической устойчивости данного нанокompозита, что коррелирует с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** полиамид, нанокompозит, графеноподобная плоскость, метод теории функционала плотности, кластерное приближение, гомолитический разрыв ковалентной связи

# QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE PRESENCE OF A GRAPHEN-CLUSTER ON THE ENERGY OF COVALENT BONDS ON THE POLYAMID FRAGMENT IN NANOCOMPOSITE

E.M. Demianenko, M.I. Terets, V.V. Lobanov, Yu.I. Sementsov, V.S. Kuts, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: Demianenko\_en@ukr.net*

*The energy values have been calculated by the density functional theory with the exchange-correlation functional B3LYP, the basic set 6-31G(d,p) and Grimme dispersion corrections of covalent bonds in a free molecule of dioligomer  $\epsilon$ -aminocaproic acid (ACA) and when it is part of an intermolecular complex with a graphene plane.*

*The calculations has been performed to determine the effect of the presence of carbon fillers on the stability of thermoplastic polymers to which ACA oligomers belong, because it is known that the bonding energy in the polymer matrix correlates with the tear energy of the corresponding nanocomposite.*

*As a fragment of the polyamide, ACA dioligomer was used, which is formed by the condensation of two ACA molecules, and for the graphene plane poliaromatic molecule with gross composition  $C_{48}H_{18}$  was selected, which is commensurate with the dimer of the considered amide.*

*The energy of the covalent bond was calculated based on the fact that this value is numerically identical to the energy effect of the reaction of its homolytic rupture with the formation of two radicals in the doublet state. An analysis of the results of quantum chemical studies shows that the bond between nitrogen and carbon atoms ( $-HN-CO-$ ), in the amide group of the free molecule of the ACA dioligomer, is the strongest and its energy is 447.1 kJ/mol.*

*In the formed nanocomposite of polyamide – fragment of the graphene plane, the energy of all the covalent bonds studied is significantly increased compared to the free molecule of the ACA dioligomer. This indicates a possible increase in the thermal stability of this nanocomposite, which correlates with the experimental data.*

**Keywords:** *polyamide, nanocomposite, graphene-like plane, density functional theory method, cluster approximation, homolytic covalent bond rupture*