

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.77.022

### О ПОРОГЕ ПЕРКОЛЯЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

© 2020 г. В. И. Иржак<sup>a,\*</sup><sup>a</sup>Российская академия наук, Институт проблем химической физики,  
142400 Черноголовка Московской области, Россия

\*e-mail: irzhak@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.08.2019 г.

После доработки 15.01.2020 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Проанализирована простая модель J. Li расчета величины порога перколяции в полимерных наноккомпозитах. Показано, что ее можно использовать, но с существенными поправками: во-первых, необходимо учитывать результат решения задачи об узлах на кубической решетке; во-вторых, более корректно усреднять ориентацию анизодиаметричных наночастиц.

**Ключевые слова:** полимерные наноккомпозиты, наночастицы, порог перколяции, ориентация анизодиаметричных наночастиц

DOI: 10.31857/S0044453720080129

Полимерные композиты, содержащие анизодиаметрические наночастицы (НЧ), обычно рассматривают как дисперсные твердоподобные системы. При низких концентрациях в сдвиговом потоке НЧ ориентируются, что приводит к снижению вязкости, как было показано для расплава полипропилена, наполненного многослойными углеродными нанотрубками (МСУНТ) [1, 2]. Увеличение концентрации НЧ приводит к росту вязкости вследствие образования упругой сетки [3]. Формирование сетки проявляется также в механических, электрофизических и других свойствах композитов [4–8]. Для этих свойств формирование сетки формулируется как перколяция.

Теория перколяции [9, 10] основана на идее, что при увеличении объемной концентрации  $\phi$  НЧ объединяются в постоянно увеличивающиеся кластеры и, когда достигается определенное значение  $\phi_c$ , образуют бесконечную структуру, называемую перколяционным кластером. Значение  $\phi_c$  является порогом перколяции. Если НЧ способны проводить электричество, а именно при  $\phi \geq \phi_c$ , электропроводность  $\sigma$  композита увеличивается на порядки величины. Изменение  $\sigma$  проявляется в виде резкого увеличения в узком диапазоне концентраций НЧ. Это позволяет рассматривать перколяционный переход изолятор-проводник как фазовый переход второго рода.

Все кластеры имеют фрактальную структуру. “Путешествие” по связям, соединяющим НЧ в конечном кластере ( $\phi < \phi_c$ ), неизбежно приводит к терминальным ветвям (“хвостам”). Перколяционный кластер ( $\phi \geq \phi_c$ ) соединяет противополож-

ные границы образца, хотя число “хвостов” в его структуре может быть большим. Порог перколяции определяется соотношениями:

$$\sigma \propto \begin{cases} 0, & \phi < \phi_c, \\ (\phi - \phi_c)^\beta, & \phi \geq \phi_c. \end{cases} \quad (1)$$

Существует множество подходов к объяснению перколяционного поведения проводящих композитов, главным образом, основанных на вычислительных моделях [11–14], но ни одной из них не удалось объяснить все различные экспериментальные результаты, поскольку в таких системах играют роль многие факторы, в частности, межфазный слой [15, 16]. В настоящей работе проведен анализ простейшего аналитического подхода к вычислению порогового значения перколяции.

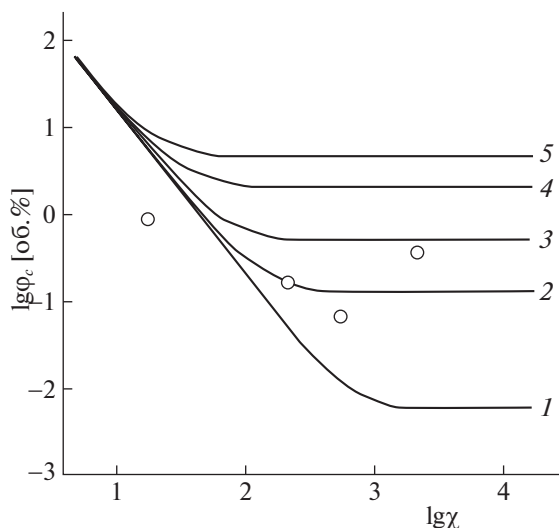
#### МОДЕЛЬ ПЕРКОЛЯЦИИ LI

Модель J. Li и J.-K. Kim [17] заключается в следующем. Весь объем системы делится на кубические элементы с длиной ребра  $L$ . Каждый куб содержит одну проводящую НЧ. Общее число кубических элементов равно общему количеству НЧ.

$$\phi = \frac{V_{NP}}{L^3}, \quad (2)$$

где  $V_{NP}$  объем НЧ.

Если  $L$  равно сумме геометрического размера частицы (например, диаметра шара  $D$ ) и толщины слоя  $\delta$  матрицы, который обеспечивает туннель-



**Рис. 1.** Связь значений порога перколяции  $\varphi_c$  с параметрами  $\chi$  и  $\varepsilon$ . Кривые – расчет по (6), точки – эксперимент для МСУНТ;  $\varepsilon = (1) 0.01, (2) 0.05, (3) 0.1, (4) 0.2$  и  $(5) 0.4$ . См текст для объяснений. Данные [22].

ную передачу заряда, то весь объем станет проводящим. Согласно [17] это порог перколяции:

$$\varphi_c = \frac{V_{NP}}{(D + \delta)^3}, \quad (3)$$

Порог перколяции  $\varphi_{c3}$  3-мерных проводящих сферических НЧ равен [17, 18]:

$$\varphi_{c3} = \frac{\pi D^3}{6(D + \delta)^3} \rightarrow \frac{\pi}{6} \cong 0.523, \quad (3a)$$

при  $D \gg \delta$ .

Двумерные НЧ, содержащиеся в полимерных нанокompозитах, моделировали в виде тонкой круглой пластинки толщиной  $t$  и диаметром  $D$ , диспергированной матрице [13, 14]. Если дробь  $D/t = \chi$ , представляющее собой аспектное отношение, больше 1, необходимо учитывать ориентацию НЧ.

Порог перколяции  $\varphi_{c2}$  двумерных НЧ определится как:

$$\varphi_{c2} = \frac{\pi D^2 t}{4 \langle \cos^2 \theta \rangle (D + \delta)^3} \rightarrow \frac{27\pi}{4\chi} = \frac{21.2}{\chi}, \quad (4)$$

где  $\theta$  – угол между направлениями ориентации НЧ и образца, угловые скобки  $\langle \rangle$  обозначают усреднение; в трехмерном пространстве для случайного распределения ориентации  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ .

Итак,  $\varphi_{c2}$  обратно пропорционально аспектно-му отношению  $\chi$ .

Одномерные НЧ, содержащиеся в полимерных нанокompозитах, моделировали в виде тон-

кого стержня с толщиной  $d$  и длиной  $l$  [19]. Порог перколяции,  $\varphi_{c1}$ , определяется:

$$\varphi_{c1} = \frac{\pi d^2 l}{4 \langle \cos^2 \theta \rangle (l + \delta)^3} \rightarrow \frac{27\pi}{4\chi^2}. \quad (5)$$

Итак,  $\varphi_{c1}$  обратно пропорционально  $\chi^2$ , где  $\chi = l/d$ .

M.R. Loos и I. Manas-Zloczower [20] со ссылкой на [21] принимают  $\varphi_{c1} = \frac{0.5}{\chi}$ . Однако в [21] высказано мнение, что  $\varphi_{c1} \propto \chi^{-1}$  при  $\chi \leq 15$ , в случае больших значений  $\chi$   $\varphi_{c1} \propto \chi^{-2}$ .

Естественно, порог перколяции зависит от структурных характеристик НЧ. Улучшения в дисперсности НЧ в полимерной матрице могут снизить значение порога перколяции. На рис. 1 представлены данные, полученные J. Li и др. [22] о влиянии степени дисперсности и аспектного отношения  $\chi$  частиц на величину  $\varphi_{c1}$ . Эти авторы рассмотрели поведение цилиндрических НЧ по модифицированным (учет агрегации) формулам (3a) и (5): предполагалось, что агрегированные НЧ образуют сферические клубки. Это приближение является упрощением экспериментально наблюдаемых агломератов и не учитывает факты изогнутости и наличия трехмерной сетки УНТ. Однако ранее такую модель успешно применяли для изучения влияния сферических включений на упругие свойства композитов, армированных УНТ [23].

Итак, если объемная доля  $\varepsilon$  цилиндрических наполнителей включена в сферические агломераты, то:

$$\varphi_c = 0.523\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{21.2}{\chi^2}. \quad (6)$$

Как видно, с ростом  $\chi$   $\varphi_c$  достигает плато, и только агрегация становится решающим фактором. Чем меньше степень агрегации  $\varepsilon$ , то есть чем выше дисперсность НЧ, тем ниже порог перколяции. В то же время значение  $\varphi_c$  нечувствительно к размеру агрегатов при  $\chi < 10$ . Представленные на рис. 1 данные эксперимента относятся к НЧ, различающихся как по аспектному отношению, так и по способу смешивания, следствием чего является разная степень агрегирования.

## КОРРЕКЦИЯ МОДЕЛИ

На первый взгляд, экспериментальные результаты согласуются с расчетными. Однако, если сравнить то, что дает теория, с данными компьютерного моделирования, увидим, что предложенная модель дает преувеличенные значения  $\varphi_c$ . Например, для однородного композита, содержащего случайно расположенные наполнители сфериче-

**Таблица 1.** Зависимость порога перколяции от степени ориентации НЧ [24]

$\theta^\circ$	$\cos\theta$	$\varphi_c$ , об. %
0	1	$16.05 \leq \varphi_c \leq 20.53$
30	0.866	$1.00 \leq \varphi_c \leq 1.99$
60	0.5	$0.75 \leq \varphi_c \leq 1.49$
90	0	$0.58 \leq \varphi_c \leq 1.15$

ской формы и аналогичного размера, значение  $\varphi_c$  приблизительно равно 0.16 [10]. В то же время формула (3а) дает величину 0.523.

Дело в том, что модель требует, по существу, чтобы для перколяции все элементарные объемы стали проводящими. Между тем, для ее осуществления достаточно иметь относительно небольшую долю. Так, в рамках задачи узлов<sup>1</sup> на кубической решетке эта доля примерно равна 0.31 [10]. Учитывая это обстоятельство, получаем:  $0.523 \times 0.31 = 0.162$ , т.е. совпадение с данными компьютерного моделирования.

Итак, каждое рассчитанное в соответствии с моделью значение порога перколяции должно быть умножено на 0.31.

С учетом вышеприведенной поправки

$$\varphi_{c2} = \frac{6.57}{\chi}, \quad (4a)$$

$$\varphi_{c1} = \frac{6.57}{\chi^2}. \quad (5a)$$

Кроме этого, метод усреднения вызывает сомнения. В работе [17], на которую ссылаются авторы, проведено усреднение по углам ориентации НЧ, отсюда коэффициент 1/3. Но логичнее было бы получить среднее значение порога перколяции, имея в виду прямую зависимость последнего от ориентации НЧ [24–26], т.е.  $\varphi_{c1} = f(l_\theta)$ , а  $\varphi_{c2} = f(D_\theta)$ . Поэтому метод усреднения должен учитывать это обстоятельство. Например, таким образом:

$$\varphi_{c1\theta} = \frac{\pi d^2 l}{4(l_\theta + \delta)^3} \rightarrow \frac{\pi}{4\chi^2} \frac{1}{\cos^3 \theta}, \quad (7)$$

где  $l_\theta/l = \cos \theta$ .

$$\varphi_{c1\theta} \cos^3 \theta = \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (7a)$$

Соответственно,

$$\varphi_{c1} = \langle \varphi_{c1\theta} \cos^3 \theta \rangle = B \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (8)$$

<sup>1</sup> Согласно теории перколяции на решетке в задаче узлов определяют долю проводящих узлов.

Аналогичное соотношение получается для дисков:

$$\varphi_{c2} = \langle \varphi_{c2\theta} \cos^3 \theta \rangle = B \frac{\pi}{4\chi}, \quad (9)$$

где  $\cos\theta = D_\theta/D$ .

В свете вышесказанного формула (6) примет вид:

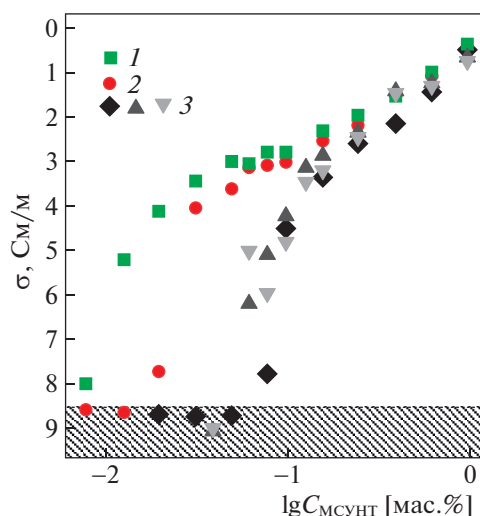
$$\varphi_c = 0.162\varepsilon + (1 - \varepsilon)B \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (6a)$$

Вычислить коэффициент  $B$  можно, опираясь на данные зависимости  $\varphi_{c1} = f(l_\theta)$ . Например, в работе [24] получена связь величины порога перколяции со степенью ориентации цилиндрических частиц  $\cos \theta$  (табл. 1)

$$\begin{aligned} \varphi_{c1} &= \langle \varphi_{c1\theta} \cos^3 \theta \rangle = \frac{\sum_{\theta} \varphi_{c1\theta} \cos^3 \theta}{\sum_{\theta} \cos^3 \theta} = \\ &= \frac{4 \frac{\pi}{4\chi^2}}{1.774} = 2.25 \frac{\pi}{4\chi^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

По-видимому, угловая зависимость  $\varphi_c$  может объяснить результаты экспериментов [27, 28] по влиянию скорости сдвига на порог перколяции (рис. 2). Как показано в таблице 1, высокой степени ориентации ( $\cos\theta = 1$ ) соответствует большая величина  $\varphi_c$ . Снижение ориентации ведет к существенному уменьшению порога перколяции.

Теоретическое исследование влияния степени ориентации УНТ на сопротивление за счет пер-



**Рис. 2.** График проводимости  $\sigma$  нанокompозита МСУНТ/эпоксидная смола как функции массовой доли нанотрубок для различных методов подготовки образца. Скорость перемешивания дисперсии до отверждения в течение 5 мин при 80°C, об./мин: (1) 50, (2) 500 и (3) 2000. Данные [28].

коляции с использованием моделирования методом Монте-Карло было опубликовано А. Behnam и др. [26]: минимальное удельное сопротивление имело место для невысокой, а не идеальной степени ориентации пленки нанотрубок.

Итак, простую модель J. Li [17, 22] можно использовать для расчета величины порога перколяции полимерных нанокомпозитов, но с существенными поправками: во-первых, необходимо учитывать результат решения задачи об узлах на кубической решетке [10]; во-вторых, более корректно усреднять ориентацию анизодиаметричных НЧ. Это означает, что расчетные данные рис. 1 сильно завышены, а УНТ агрегированы в большей степени, чем это следует из рисунка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Teng C.-C., Ma C.-C.M., Huang Y.-W. et al. // Compos. A. 2008. V. 39. № 12. P. 1869.*
2. *Pujari S., Rahatekar S.S., Gilman J.W. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 214903.*
3. *Hobbie E.K., Fry D.J. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 124907.*
4. *Kozlov G.V., Dolbin I.V. // J. Appl. Mech. Techn. Phys. 2018. V. 59. № 4. P. 765.*
5. *Козлов Г.В., Долбин И.В. // Изв. вуз. Физика. 2018. Т. 61. № 5. С. 151.*
6. *Martin-Gallego M., Bernal M.M., Hernandez M. et al. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 6. P. 1347.*
7. *Shi B., Dong L., Li M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. № 4. P. 041902.*
8. *Marsden A.J., Papageorgiou D.G., Vallés C. et al. // 2D Mater. 2018. V. 5. № 3. P. 032003.*
9. *Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis. 1994.*
10. *Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.*
11. *Spanos P., Elsbernd P., Ward B., Koenck T. // Philos. Transact. Roy. Soc. A. 2013. V. 371. P. 20120494.*
12. *Rahaman M., Aldalbahi A., Govindasami P. et al. // Polymers. 2017. V. 9. № 12. P. 527.*
13. *Ni X., Hui C., Su N. et al. // Nanotechnol. 2018. V. 29. № 7. P. 075401.*
14. *Ni X., Hui C., Su N. et al. // Ibid. 2019. V. 30. № 18. P. 185302.*
15. *Wang Y., Yang C., Pei Q.-X., Zhang Y. // ACS Appl. Mater. Interfac. 2016. V. 8. № 12. P. 8272.*
16. *Deng H., Wu F., Chen L. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 23. P. 41164.*
17. *Li J., Kim J.-K. // Compos. Sci. Technol. 2007. V. 67. № 10. P. 2114.*
18. *Zhang B., Yu Y., Liu Y. et al. // Nanoscale. 2013. V. 5. № 5. P. 2100.*
19. *Li J., Ma P.C., Sze C.W. et al. // Proceed. 16th Intern. Conf. Compos. Mater. <http://hdl.handle.net/1783.1/50129>. P. 1.*
20. *Loos M.R., Manas-Zloczower I. // Macromol. Theory Simul. 2011. V. 21. № 2. P. 130.*
21. *Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. № 7. P. 3933.*
22. *Li J., Ma P.C., Chow W.S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. № 16. P. 3207.*
23. *Shi D.L., Feng X.Q., Huang Y.Y. et al. // J. Eng. Mater. Technol. 2004. V. 126. № 3. P. 250.*
24. *Celzard A., McRae E., Deleuze C. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 10. P. 6209.*
25. *Du F., Fischer J.E., Winey K.I. // Phys. Rev. 2005. V. 72. № 12. P. 121404.*
26. *Behnam A., Guo J., Ural A. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 4. P. 044313.*
27. *Kovacs J.Z., Velagala B.S., Schulte K., Bauhofer W. // Compos. Sci. Technol. 2007. V. 67. № 5. P. 922.*
28. *Bauhofer W., Kovacs J.Z. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. № 10. P. 1486.*