

УДК 539.2:537.31:536.2

DOI: 10.32626/2308-5878.2022-23.58-66

**Е. А. Лисенков\***, д-р фіз.-мат. наук, професор,**В. В. Клепко\*\***, д-р фіз.-мат. наук, професор\* Чорноморський національний університет  
імені Петра Могили, м. Миколаїв,

\*\* Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

## МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРКОЛЯЦІЙНОЇ ПОВЕДІНКИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

У роботі розглянуто застосування скейлінгового підходу теорії перколяції для опису стрибкоподібної зміни електро- та теплопровідності полімерних наноккомпозитів, які містять вуглецеві нанотрубки. У зв'язку із використанням нанорозмірних наповнювачів для створення полімерних композитних матеріалів виникла проблема математичного опису поведінки властивостей таких систем при критичному наповненні. Зростаючі труднощі опису стрибкоподібної зміни властивостей обумовлені тим, що описувані явища, через флуктуаційні процеси агрегації нанотрубок та утворення нескінченного кластера, що пронизує весь об'єм матеріалу, по суті, є критичними, а тому не можуть бути описані традиційними математичними моделями. Для вирішення розглянутого в публікації завдання в роботі запропоновано застосовувати універсальні скейлінгові рівняння. В цьому випадку застосовується аналогія між поведінкою феромагнетика у зовнішньому електричному полі та поведінкою властивостей полімерного наноккомпозиту із ненульовою провідністю при критичному наповненні нанотрубками. За вказаною аналогією записано ряд рівнянь для опису перколяційної поведінки як електропровідності такі і теплопровідності систем полімер-наповнювач. Наводяться результати моделювання реальних даних для систем такого типу та показано, що запропоновані рівняння дозволяють з описати стрибкоподібну поведінку електро- та теплопровідності систем полімер-нанотрубки з високою точністю. Визначено критичні індекси скейлінгових рівнянь та змодельовано поведінку властивостей при варіюванні цих індексів. При описі ділянки графіка до порогу перколяції зростання критичних індексів приводить до зростання провідності, тоді як на ділянці після порогу перколяції зростання критичних індексів приводить до зниження провідності.

**Ключові слова:** перколяційна поведінка, критичні індекси, скейлінгові рівняння, електропровідність, теплопровідність, полімерні наноккомпозити.

**Вступ.** Перколяційні явища спостерігаються при дослідженні електрофізичних, магнітних, транспортних, теплових, оптичних та ряду інших властивостей композиційних систем [1]. Перколяційна модель виявилася досить зручною для опису широкого класу явищ, які прийнято називати критичними. Перколяційна теорія знаходить широке застосування для опису різних неоднорідних систем у хімії і фізиці: пористі і аморфні матеріали, включаючи і тонкі плівки; протікання електричного струму в композитах метал-діелектрик; поширення фронту збудження у сильно неоднорідних середовищах, передачу інформації через випадкові канали зв'язку тощо [2].

З аналізу літературних даних можна зробити висновок, що більшість досліджень властивостей систем полімер-нанопаповнювач, здебільшого, мають матеріалознавчий характер, адже спрямовані на вивчення впливу невеликих добавок наночастинок на функціональні характеристики таких систем [3, 4]. Особливості перколяційних явищ у таких системах залишалися надзвичайно слабо вивченими. В той же час саме дослідження перколяційних явищ дозволяє детально вивчити фундаментальні питання фізики критичних явищ у наповнених полімерних системах.

**Постановка задачі.** При аналізі літературних джерел [5, 6] було встановлено, що при вивченні перколяційних явищ у системах полімер-нанопаповнювач, особливо матеріалів, які містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ) виникає ряд проблем:

1. На сьогодні, існує обмежена кількість досліджень присвячених перколяційній поведінці систем на основі матриць із відносно високою електро- та теплопровідністю. Проблема досліджень таких систем полягає в тому, що при їх наповненні ВНТ створюється невеликий контраст між провідностями наповнювача та матриці.
2. Виникла необхідність підтвердження того, що скейлінгові рівняння теорії перколяції з високою точністю описують електро- та теплопровідність нанопаповнених полімерних систем лише в околі порогу перколяції.
3. Відомо, що різке зростання електро- та теплопровідності в області певної критичної концентрації наповнювача пов'язане із утворенням перколяційного кластеру, який пронизує весь об'єм матриці. Однак, поняття ширини цієї критичної області потребує уточнення.

Таким чином, на сьогодні існують певні труднощі у застосуванні скейлінгових рівнянь теорії перколяції для моделювання електро- та теплопровідності полімерних систем, наповнених ВНТ, в області перколяційного переходу. Метою даної роботи є вивчення можливості застосування скейлінгових рівнянь для опису функціональних харак-

теристик полімерних нанокompозитних матеріалів, які містять вуглецеві нанотрубки.

**Виклад основного матеріалу.** В основі теорії перколяції лежать дві основні задачі: задача зв'язків та задача вузлів. Дані задачі вирішуються для нескінченної плоскої або просторової ґратки, яка має вузли та зв'язки між ними. Однією із основних характеристик перколяційного процесу, як для задачі вузлів, так і для задачі зв'язків, виступає ймовірність частинки належати нескінченному кластеру  $(P(x))$  [7]. Критична поведінка цієї величини при концентраціях частинок більших від порогу перколяції визначається як:

$$P(x) \propto (x - x_c)^\beta, \quad (1)$$

де  $x$  — вміст наповнювача,  $x_c$  — поріг перколяції, а  $\beta$  — критичний індекс параметра порядку. Для переходу до безрозмірного відхилення концентрації наповнювача від критичної використовують співвідношення  $\tau = (x - x_c) / x_c$ .

Використовуючи статистику кластерів, можна дати ще одне визначення  $P(x)$  та інших величин теорії перколяції на прикладі задачі вузлів. Нехай  $n_s$  — число кластерів з  $s$  вузлів в нескінченній ґратці, що припадає на один вузол, тобто функція  $n_s(x)$  характеризує розподіл кластерів за розмірами. В області перколяційного переходу [2]

$$\sum_s n_s(x) \propto |x - x_c|^{2-\alpha}, \quad (2)$$

де  $\alpha$  — критичний індекс густини кластера.

Сума  $\sum_s sn_s$  є часткою вузлів ґратки, що належать скінченним кластерам. Оскільки частка всіх провідних вузлів —  $x$ , тоді частка вузлів ґратки, що належать нескінченному кластеру  $P(x)$ , визначається як [8]:

$$P(x) = x - \sum_s sn_s. \quad (3)$$

Ймовірність того, що два вузла, які розташовані на відстані  $r$ , належать до одного кластера, на великих відстанях визначається як [1]:

$$g(r) \propto |r|^{-d+2-\eta}, \quad (4)$$

де  $d$  — розмірність простору,  $\eta$  — критичний індекс, який характеризує аномальну розмірність простору.

Іншою важливою величиною теорії перколяції є середнє число вузлів скінченного кластера [8]:

$$S(x) = \frac{\sum_s s^2 n_s}{\sum_s sn_s}. \quad (5)$$

Тут, як і в (3), підсумовування відбувається по всім скінченним  $s$ . Згідно чисельним розрахункам, при  $x \rightarrow x_c + 0$  або  $x \rightarrow x_c - 0$  величина  $S(x)$  перетворюється та нескінченність [8]:

$$S(x) \propto |x - x_c|^{-\gamma} \quad (|x - x_c| \ll 1), \quad (6)$$

де  $\gamma$  — критичний індекс розміру кластера.

Величину найбільшого розміру кластера можна знайти за наступним скейлінговим рівнянням [1]:

$$s_{\max} \propto |x - x_c|^{-1/\sigma}, \quad (7)$$

де  $\sigma$  — критичний індекс найбільшого розміру кластера.

Одним із прикладів застосування задач теорії перколяції є розрахунок електропровідності неоднорідних систем. Найбільш повно була вивчена електропровідність таких систем у випадку нульової електропровідності областей матриці. Наприклад, відома проблема ефективної електропровідності дротяної ґратки з випадково видаленими зв'язками між найближчими ділянками (задача зв'язків). При цьому частка видалених зв'язків становить  $1 - x$ , а поріг перколяції —  $x_c$ . Зрозуміло, що ефективна електропровідність  $\sigma(x) = 0$ , якщо  $x < x_c$ . Якщо  $x > x_c$ , електропровідність зростає зі зростанням  $x$  як:

$$\sigma(x) = \sigma_M (x - x_c)^t, \quad (8)$$

де  $\sigma_M$  — електропровідність решітки з усіма наявними зв'язками ( $x = 1$ ).

Як правило, передбачається, що критичний індекс  $t$  не залежить від типу задачі перколяції, але залежить від розмірності простору [9] (гіпотеза універсальності). Однак, як показують результати комп'ютерних та модельних експериментів, отримані із використанням ґраткових моделей значення критичного індексу електропровідності лежать у широких межах для двовимірного випадку  $t_2$  (1,1÷1,4) та для тривимірного випадку  $t_3$  (1,5÷2).

Додаткову складність для опису електро- та теплопровідності за допомогою скейлінгових рівнянь, яка приводить до розбіжності експериментально та теоретично розрахованих критичних індексів, є висока власна провідність матриці. Для систем на основі полімерів із високою власною електро- та теплопровідністю, експериментально спостерігається невеликий стрибок провідності. Це відбувається через низький контраст між провідними характеристиками матриці та наповнювача.

Хоча теорія перколяції є досить ідеалізованою [10], проте на сучасному етапі розвитку вона може врахувати випадки, коли непровідні зв'язки можуть вважатися провідними (наприклад, висока власна електро- та теплопровідність полімерної матриці), з провідністю набагато

меншою реальних провідних частинок (наповнювач), тоді прийнято говорити, що вона в  $1/h$  разів менша, де  $0 < h \ll 1$ . При введенні параметра  $h$ , теорія перколяції для полімерних нанокompatитів може бути сформульована в термінах теорії фазових переходів II роду [11]. У цій теорії вводять так звану близькість до точки фазового переходу  $\tau$ . Якщо мова йде, наприклад, про перехід магнетика з феромагнітного у парамагнітний стан, то  $\tau = (T - T_c) / T_c$ , де  $T$  — температура, а  $T_c$  — критична температура фазового переходу, в даному випадку — температура Кюрі. Параметр порядку  $\eta$  — це величина, яка суттєво змінюється при проходженні  $T_c$  та характеризує властивості системи в цілому (у випадку фазового переходу II роду — це намагніченість). Поблизу  $T_c$  цей параметр змінюється за степеневими законами [11]:

$$\eta \sim h |\tau|^{-\gamma}, \quad \tau > 0, T > T_c, \gamma > 0 \quad (9)$$

$$\eta \sim |\tau|^{-\beta}, \quad \tau < 0, T < T_c, \beta > 0 \quad (10)$$

де  $\gamma, \beta$  — критичні індекси, а  $h$  у даному випадку безрозмірне зовнішнє магнітне поле ( $h \ll 1$ ). Наявність степеневі залежності параметра порядку  $\eta$  поблизу критичної точки означає наявність нетривіальних кореляцій у системі.

Для випадку намагніченості  $M$ , величини  $\tau$  та  $h$  пов'язані наступним скейлінговим співвідношенням [12]:

$$M \approx \mu |\tau|^\beta \varphi_\pm (h |\tau|^{-\beta\delta}), \quad (11)$$

де  $\beta$  та  $\delta$  — критичні індекси,  $\varphi_+$  та  $\varphi_-$  — скейлінгові функції вище та нижче температури Кюрі, а  $h = H / H_0$  ( $H$  — напруженість зовнішнього магнітного поля та  $H_0$  — значення напруженості магнітного поля, при якому  $M = \mu$ ).

Опис електропровідності перколяційної сітки також може бути представлений у термінах теорії фазових переходів II роду. Роль параметра порядку в цьому випадку грає електропровідність  $\sigma$ , а близькість до критичної точки  $\Delta\varphi = (\varphi - \varphi_c) / \varphi_c$ , де  $\varphi_c$  поріг перколяції. З точністю до позначень скейлінгове співвідношення для електропровідності  $\sigma$  співпадає з відповідним співвідношенням для намагніченості (11) [12]:

$$\sigma \approx \sigma_1 |\Delta\varphi|^t \Phi_\pm (h |\Delta\varphi|^{-s-t}), \quad (12)$$

де  $t$  і  $s$  — критичні індекси електропровідності,  $\Phi_+$  та  $\Phi_-$  — скейлінгові функції вище та нижче порогу перколяції.

За допомогою рівн. (12), яке є аналогом рівн. (11), можна описати поведінку електропровідності у всій критичній області навколо порогу перколяції.

У рамках аналогії між теорією перколяції та фазовим переходом II роду, співвідношення між електропровідністю та вмістом провідного нанонаповнювача до та після порогу перколяції, описується за допомогою наступних скейлінгових рівнянь:

$$\sigma \propto (\varphi_c - \varphi)^{-s} \text{ при } \varphi < \varphi_c, \quad (13)$$

$$\sigma \propto h(\varphi - \varphi_c)^t \text{ при } \varphi > \varphi_c, \quad (14)$$

де  $h$  — величина, яка є аналогом зовнішнього магнітного поля,  $h = \sigma_1 / \sigma_2$  ( $\sigma_1$  та  $\sigma_2$  — електропровідності матриці та наповнювача відповідно).

Аналогічно подібну систему рівнянь можна записати і для теплопровідності:

$$\lambda \propto (\varphi_c - \varphi)^{-q} \text{ при } \varphi < \varphi_c, \quad (15)$$

$$\lambda \propto h(\varphi - \varphi_c)^k \text{ при } \varphi > \varphi_c, \quad (16)$$

де  $h = \lambda_1 / \lambda_2$  ( $\lambda_1$  та  $\lambda_2$  — теплопровідності матриці та наповнювача відповідно),  $k$  і  $q$  — критичні індекси теплопровідності.

При цьому необхідно врахувати, що в силу «історичних» причин осі  $T$  — температури (рівн. (9-10)) та концентрації —  $\varphi$  (рівн. (13-16)) направлені в протилежні боки, тому із збільшенням  $\varphi$  провідність зростає, а критичні індекси мають протилежні знаки.

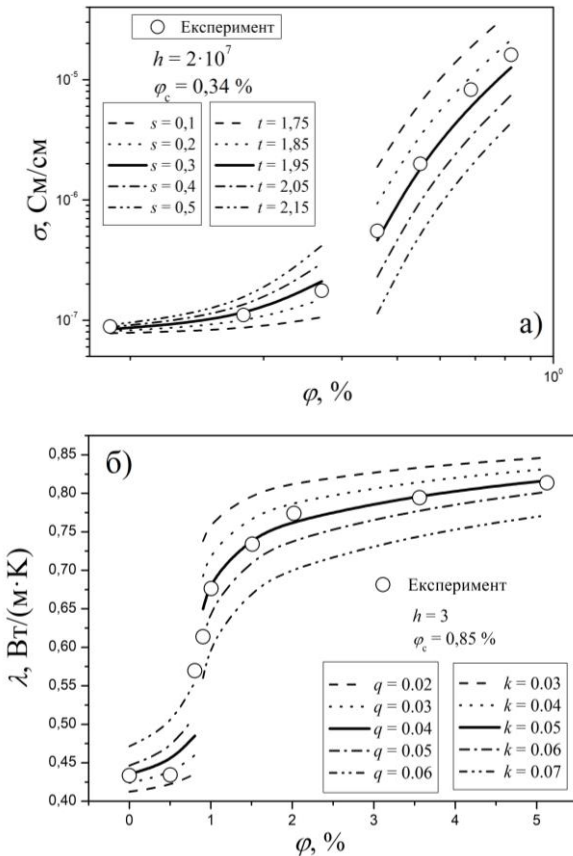
Необхідно уточнити, що універсальна скейлінгова поведінка електро- та теплопровідності має місце лише у безпосередньому околі порогу перколяції, тобто при  $\frac{\varphi - \varphi_c}{\varphi_c} < 1$ .

Отже, у випадку полімерних систем із високою власною електропровідністю, аналогічно до феромагнетика у зовнішньому магнітному полі, параметр  $h$  «розмазує» перколяційний перехід, а універсальна скейлінгова поведінка електропровідності має місце лише у флуктуаційній області, тобто безпосередньо в околі критичної точки або порогу перколяції. Це слід враховувати при визначенні критичних індексів.

**Результати моделювання експериментальних даних електро- та теплопровідності систем полімер-вуглецеві нанотрубки.** Для перевірки коректності скейлінгового підходу для опису перколяційної поведінки полімерних нанокомпозитних систем, наповнених ВНТ проводили моделювання експериментальних даних електро- та теплопровідності для системи поліетиленоксид-вуглецеві нанотрубки [13, 14].

Рис. 1 ілюструє моделювання експериментальних даних для системи полімер-ВНТ за допомогою скейлінгової моделі. З графіків видно, що за допомогою скейлінгової моделі можна з високою точністю

описати експериментальні дані. Як видно з аналізу функцій (13-16) (рис. 1), електро- та теплопровідність системи зростає зі зменшенням критичних індексів  $t$  та  $k$ , а зменшення критичних індексів  $s$  та  $q$  призводить до зменшення електро- та теплопровідності системи. Проаналізувавши систему рівнянь (13-16), можна сказати, що зміна значення критичних індексів  $t$  та  $k$  призводить до зміни максимальної електро- та теплопровідності полімерного композиту. Зміна порогу перколяції наповнювача в композиті не призводить до зміни електро- та теплопровідності системи.



**Рис. 1.** Результати моделювання електропровідності (а) та теплопровідності (б) за допомогою скейлінгової моделі (рівн. (13-14) та (15-16) відповідно) для нанонаповнених систем на основі поліетиленоксиду. Товстою суцільною лінією показано найкраще співпадіння із експериментальними даними

**Висновки.** У результаті проведеної роботи було показано, що різка зміна функціональних властивостей полімерних наноконкомпозитів, які містять вуглецеві нанотрубки може бути описана у рамках перколяційної теорії. Проведено аналогію між поведінкою провідності полімерних наноконкомпозитів при критичному наповненні та поведінкою феромагнетика у зовнішньому магнітному полі. Показано, що для моделювання поведінки наноконкомпозитних систем із високою власною провідністю більш доцільно використовувати скейлінгові рівняння. Варто відзначити, що дані рівняння можна застосовувати для опису стрибкоподібної зміни провідності лише в критичній області у безпосередньому околі від перколяційної точки. Скейлінговий підхід та отримані рівняння для електро- та теплопровідності є універсальними, а критичні індекси у цих рівняннях свідчать про характер структурної організації наповнювача у полімерній матриці. У результаті моделювання були визначені критичні індекси для електропровідності та теплопровідності. Показано, що варіювання критичних індексів приводить до зміни властивостей систем полімер-нанотрубки. У подальшому такі скейлінгові рівняння можна використовувати для опису електро- та теплопровідності полімерних систем, які містять провідний наповнювач будь-якої форми та адаптувати для інших властивостей, наприклад оптичних та механічних.

#### Список використаних джерел:

1. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis, 2003. 192 p.
2. Тарасевич Ю.Ю. Перколяція: теорія, приложення, алгоритми. Либроком, 2018. 116 с.
3. Liu Z., Peng W., Zare Y., Huic D., Rhee K. Y. Predicting the electrical conductivity in polymer carbon nanotube nanocomposites based on the volume fractions and resistances of the nanoparticle, interphase, and tunneling regions in conductive networks. *RSC Adv.* 2018, Vol. 8. P. 19001-19010.
4. Bello A., Grimau, M., Laredo E. Electrical conductivity in polymer/carbon nanotube nanocomposites in PCL and PCL/PLA blends. *Rev. Fac. Ing. UCV.* 2014, Vol. 29. №.1. P. 127-132.
5. Wang Y., Lu S., He W. et al. Modeling and characterization of the electrical conductivity on metal nanoparticles/carbon nanotube/polymer composites. *Sci Rep.* 2022, Vol. 12, P. 10448.
6. Jung S., Choi H. W., Mocanu F. C. et al. Modeling Electrical Percolation to optimize the Electromechanical Properties of CNT/Polymer Composites in Highly Stretchable Fiber Strain Sensors. *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. P. 20376.
7. Isichenko M.B. Percolation, statistical topography, and transport in random media. *Rev. Mod. Phys.* 1992, Vol. 64. № 4. P. 961.
8. Kenna R., Berche B. Universal finite-size scaling for percolation theory in high dimensions. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical.* 2017, Vol. 50. P. 235001.



9. Li W., He Y., Yang K. et al. Scaling electrical percolation networks based on renormalization group theory. *Appl. Phys. A*. 2022, Vol. 128. P. 685.
10. Sahimi M. Applications of Percolation Theory. CRC Press, 2003. 276 p.
11. Ландэ Д. В., Снарский А. А., Безсуднов И. В. Интернетика: Навигация в сложных сетях: модели и алгоритмы. Либроком, 2009. С. 175-183.
12. Clerc J. P., Giraud G., Laugier J. M., Luck J. M. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models. *Advances in Physics*. 1990, Vol. 39, № 3. P. 191-309.
13. Lysenkov E. A., Klepko V. V. Analysis of Percolation Behavior of Electrical Conductivity of the Systems Based on Polyethers and Carbon Nanotubes. *J. Nano-Electron. Phys.* 2016, Vol. 8, № 1, P. 01017.
14. Lysenkov E. A., Klepko V. V. Characteristic Features of the Thermophysical Properties of a System Based on Polyethylene Oxide and Carbon Nanotubes. *J Eng Phys Thermophy.* 2015, Vol. 88. P. 1008-1014.

### **SIMULATION OF THE PERCOLATION BEHAVIOR OF THE PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES FILLED WITH CARBON NANOTUBES**

The paper considers the application of the scaling approach of the percolation theory to describe the step-like change in electrical and thermal conductivity of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. In connection with the use of nano-sized fillers for the creation of polymer composite materials, the problem of mathematical description of the behavior of the properties of such systems at critical filling has arisen. The increasing difficulty of describing a sudden change in properties is due to the fact that the described phenomena, due to the fluctuating processes of aggregation of nanotubes and the formation of an infinite cluster that permeates the entire volume of the material, are essentially critical, and therefore cannot be described by traditional mathematical models. In order to solve the problem considered in the publication, it is proposed to use universal scaling equations. In this case, an analogy is used between the behavior of a ferromagnet in an external electric field and the behavior of the properties of a polymer nanocomposite with non-zero conductivity when it is critically filled with nanotubes. According to the above analogy, a number of equations are written to describe the percolation behavior of both electrical conductivity and thermal conductivity of polymer-filler systems. The results of simulation of real data for systems of this type are given and it is shown that the proposed equations allow to describe the step-like behavior of electrical and thermal conductivity of polymer-nanotube systems with high accuracy. The critical exponents of the scaling equations were determined and the behavior of the properties when these indices were varied was modeled. When describing the section of the graph before the percolation threshold, the increase in critical exponents leads to an increase in conductivity, while in the section after the percolation threshold, the increase in critical exponents leads to a decrease in conductivity.

**Keywords:** *percolation behavior, critical exponents, scaling equations, electrical conductivity, thermal conductivity, polymer nanocomposites.*

Отримано: 14.10.2022