

На правах рукописи



Калашникова Полина Андреевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
С УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ**

Специальность 1.3.8. —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)

Научный руководитель: **Хромов Константин Юрьевич**
доктор физико-математических наук,
начальник лаборатории моделирования
перспективных материалов Курчатовского
комплекса перспективной атомной энергетики
НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

Официальные оппоненты: **Матвеев Леонид Владимирович**
доктор физико-математических наук,
директор Института проблем безопасного
развития атомной энергетики РАН, г. Москва;

Сибатов Ренат Тимергалиевич
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник ФГБНУ
«Научно-производственный комплекс
«Технологический центр», г. Москва.

Ведущая организация: Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова.

Защита состоится «17» февраля 2022 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 02.1.003.01 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
02.1.003.01, к.ф.-м.н.



В.А. Демин

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Фундаментальные и прикладные исследования нанокompозитных материалов относятся к одному из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в России – индустрии наносистем. Особое внимание, уделяемое данному направлению исследований, связано с уникальными свойствами этих материалов. Их основная особенность заключается в том, что конечный нанокompозитный материал сочетает в себе не только свойства его отдельных компонентов, но также обладает новыми свойствами, которые существенно превосходят свойства его составляющих.

Особый интерес представляют композитные материалы на основе полимеров – такие образцы находят множество применений в различных областях: в области нанoeлектроники, химических и мембранных технологий, геологических, аэрокосмических и медицинских исследований. Полимерные материалы обладают уникальными и привлекательными для применений свойствами, такими как малый вес, высокая прочность, способность противостоять агрессивным химическим средам, простота обработки. Эти свойства могут быть значительно улучшены при добавлении в матрицу полимера углеродных наполнителей, таких как фуллерены, углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки (УНТ). Внедрение в матрицу полимера углеродных нанонаполнителей сопровождается увеличением коэффициентов проницаемости, селективности, улучшением электрических и оптических свойств, прочностных характеристик и др.

В последние три десятилетия после разработки надежных способов получения углеродных нано-объектов, таких, как углеродные нанотрубки и углеродные графеноподобные нанofлейки, усилия исследователей сосредоточены на получении полимерных нанокompозитов с хорошими транспортными характеристиками путем диспергирования углеродных наполнителей в полимерной матрице. Транспортные свойства полимер-углеродных нанокompозитов зависят от многих факторов, включая тип полимера, плотность наполнителя, технику приготовления нанокompозита, тип и геометрию пересечения углеродных нанотрубок. Зависимость от большого количества параметров приводит к тому, что транспортные свойства нанокompозитов изменяются в очень широких пределах. В этих условиях экспериментальные исследования с целью поиска нанокompозитов с оптимальными свойствами могут быть

весьма длительными и дорогостоящими, и, следовательно, возрастает актуальность количественного и качественного предсказательного моделирования характеристик нанокompозитов.

В настоящее время не существует универсальной транспортной модели для описания процессов переноса в таких средах. Результаты экспериментов, представленных в литературе, как правило, интерпретируют при помощи набора полуэмпирических формул, которые работают для весьма ограниченного круга задач и не могут претендовать на универсальность. Теоретические исследования, наоборот – не подкреплены экспериментом, что вызывает вопрос о практической применимости результатов. Таким образом существующий между теоретическими и экспериментальными исследованиями барьер создает затруднение в разработке единой транспортной модели. Для преодоления этого барьера необходимо разработать комплексную модель, сочетающую в себе как анализ экспериментальных данных, так и теоретические подходы. Основной сложностью для разработки модели транспорта служит выявление совокупности факторов, которые определяют финальный режим переноса.

В данном диссертационном исследовании предложена модель переноса, учитывающая два наиболее важных фактора – сложную структуру системы и механизм переноса частиц. Ранее, на основе анализа экспериментальных работ было установлено, что изменение свойств композитного материала происходит, как правило, нелинейно с увеличением доли наполнителя в матрице. Вследствие чего такие композитные системы не могут быть описаны с помощью стандартных моделей – правила смесей, модели Максвелла и т.д. Однако, эта проблема может быть решена в рамках перколяционной теории, которая связывает резкое изменение свойств системы с формированием в ней перколяционного кластера из наночастиц.

Тем не менее, при помощи одной лишь теории перколяции не всегда удастся объяснить особенности, возникающие в режиме переноса частиц. Наиболее остро этот вопрос встает для задачи газовой диффузии в полимерных УНТ-мембранах. Как показано в [1], для таких гибридных мембран существуют три пути для транспортировки частиц газа: через плотный слой полимерной матрицы, высокоселективные углеродные нанотрубки (селективность определяется как отношение проницаемостей частиц разных сортов, т.е. спо-

способность пропускать частицы одного сорта и задерживать частицы второго сорта) и неселективные пустоты, образуемые между матрицей полимера и УНТ. На основе анализа работ [2–4] можно сделать вывод, что режим переноса в областях вблизи УНТ (или в самих УНТ) существенно отличается от режима диффузии в полимерной матрице. Таким образом, в транспортной модели необходимо учитывать комбинированный локально-изменяемый режим переноса. Предполагается, что этот режим может быть выбран как диффузионно-баллистический. В рамках этого предположения в представленной в диссертации модели переноса методом Монте-Карло был реализован перенос частиц газа в гетерогенной 2D структуре, отражающей основные геометрические особенности полимерных УНТ-мембран. Для представленной системы был оценен порог перколяции, и, полученные результаты были проанализированы для разных плотностей УНТ. Затем аналогичная 1D модель была реализована аналитическими методами.

Другая практически важная транспортная задача относится к определению проводимости систем полимер-УНТ. Задача определения проводимости более широко изучена, однако, так же, как и для задачи транспорта газов, моделирование проводимости полимер-углеродных нанокompозитов – это многомасштабная задача, включающая определение пространственного положения полимера вблизи контактов нанообъектов, расчета контактного сопротивления пересечений нанообъектов, заполненных полимером, решение перколяционной задачи и вычисление удельной проводимости композита. Прогнозирование проводящих свойств систем полимер-УНТ также требует разработки транспортной модели. Поэтому в данной диссертационной работе была разработана 3D модель электрического транспорта в полимерных УНТ-композитах. Эта модель так же основана на теории перколяции и показывает универсальность предлагаемого подхода к анализу структуры композитных материалов.

Таким образом, в данной работе предложены математические модели, позволяющие осуществить комплексный подход к задачам газодиффузионного и электрического транспорта в нанокompозитных системах. Этот подход позволяет учесть как геометрические особенности среды (однородное и неоднородное распределение наполнителя в полимерной матрице, форму и размер наполнителя), так и сложный режим переноса при диффузии в гетерогенной

структуре. В основе этого подхода лежат теория перколяции, подход случайных блужданий в непрерывном времени и уравнение Фоккера-Планка для гетерогенной среды.

Целью работы являлась разработка моделей для диффузионного и электрического транспорта в полимерных композитах с углеродными нанотрубками.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование влияния геометрических параметров нанотрубок (аспектное отношение и эффективный радиус взаимодействия) и аспектного отношения сторон объема моделирования на перколяционный порог в полимерных мембранах с УНТ.
2. Разработка транспортной модели переноса газов для гетерогенной среды полимер-УНТ, учитывающей структурные особенности и связанные с ними режимы переноса – баллистический и диффузионный.
3. Разработка многоуровневой транспортной модели для расчетов электрической проводимости систем полимер-УНТ и оценка проводимости композита на основе полимера R-ВАРВ.

Научная новизна:

1. Проведено исследование транспорта газов в полимерных мембранах с углеродными нанотрубками, где частицы газа движутся в диффузионно-баллистическом режиме. Предложена модель, согласно которой частицы газа движутся в диффузионном режиме в полимере и в баллистическом – в УНТ-областях.
2. Разработана модель диффузионно-баллистического переноса частиц в гетерогенных средах. Показано, что с помощью этой модели режим аномальной диффузии для полимерных УНТ-мембран может быть получен без каких-либо дополнительных предположений о форме распределений частицы по длинам прыжков и времен ожидания между ними.
3. Показано, что результирующий режим переноса частиц газа связан не только с концентрацией УНТ, но и со скоростью переноса частиц в УНТ-областях.

4. При решении одномерной задачи переноса частиц было установлено, что при диффузионно-баллистическом режиме наличие УНТ в полимере приводит к отклонению распределения плотности вероятности от распределения Гаусса.
5. На основе первопринципных расчетов электрического транспорта построена и параметризирована многоуровневая модель электрической проводимости полимер-УНТ нанокомпозитных материалов.
6. Установлено, что из всех геометрических параметров композита угол между осями УНТ сильнее всего влияет на проводимость контактов между УНТ, заполненных полимером.

Теоретическая и практическая значимость Предложенная в диссертационном исследовании модель транспорта газов в полимерных мембранах с УНТ позволяет определить показатель, характеризующий отклонение от режима обычной диффузии при диффузионно-баллистическом режиме переноса частиц газа, и тем самым установить финальный режим переноса для разных плотностей наполнителя. Совместно с теорией перколяции это объясняет эффект скачкообразного увеличения коэффициентов диффузии и проницаемости при увеличении концентрации УНТ в системе. Таким образом, предложенный метод устанавливает качественную взаимосвязь между структурными и транспортными параметрами системы. Поскольку результаты были получены двумя независимыми способами – с помощью подхода случайных блужданий в непрерывном времени и аналитическим методом, данный подход имеет высокую теоретическую значимость.

Модель электрического транспорта, разработанная в этом диссертационном исследовании, позволяет вычислять проводимость для полимерных композитов с различными плотностями УНТ. Продемонстрирована возможность рассчитывать проводимость полимеров на основе последовательного многомасштабного подхода. Разработанная методика позволяет выполнять расчеты для произвольных базовых полимеров при различных геометрических параметрах УНТ и различном взаимном расположении УНТ относительно полимера. Полученные результаты попадают в диапазон реально наблюдаемых экспериментальных значений, а также хорошо согласуются с представленными в литературе данными, что свидетельствует о высокой

практической значимости работы. Такие расчеты могут быть полезны при проектировании устройств на основе проводящих полимерных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Перенос частиц газа в полимерных мембранах с углеродными нанотрубками с диффузионным режимом в полимере и баллистическим в УНТ-областях приводит к возникновению режима аномальной диффузии. Полученные распределения плотности вероятности частицы принадлежат классу устойчивых распределений.
2. Финальный режим переноса управляется не только плотностью наночастиц в матрице, но и режимом переноса в каждой из областей гетерогенной среды. Существенные изменения в режиме переноса достигаются при выполнении двух условий: формировании перколяционного кластера вместе с высокими скоростями переноса в УНТ-областях.
3. Режим аномального переноса, возникающий при движении частиц в диффузионно-баллистическом режиме, связан с отклонением плотности вероятности от распределения Гаусса вследствие влияния УНТ-областей.
4. Наиболее существенными факторами для электрического транспорта в УНТ-композитах являются зависимость проводимости от угла пересечения УНТ в точке контакта и эффекты, связанные с пространственной агломерацией.
5. Проводимость полимерных систем R-ВАРВ с одностенными УНТ с хиральностью (5,5) как функция от расстояния между УНТ в диапазоне 6, 7, 8 Å показывает монотонное снижение проводимости и выход значений проводимости на насыщение при увеличении расстояния между УНТ. Кроме того, при увеличении диаметра УНТ с 6.78 Å (хиральность (5,5)) до 13.56 Å (хиральность (10,10)) при заданном расстоянии между поверхностями УНТ контактное сопротивление слабо изменяется. Данные факты делают результаты диссертационной работы применимыми для реальных композитов.

Достоверность Достоверность выводов обеспечена надежностью используемых методов, а также сравнением с экспериментальными данными и подтверждается результатами апробации работы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях:

1. 17-я Международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов «Молодежь и наука», (Москва, 2014)
2. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014, (Москва, 2014)
3. Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 80-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ, (Москва, 2014)
4. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2015, (Москва, 2015)
5. 19-я Международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука», (Москва, 2015)
6. Седьмая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры», (Москва, 2017)
7. XVI международная научная конференция и школа молодых учёных «Физико-химические процессы в атомных системах», (Москва, 2017)
8. XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», (Москва, 2018)
9. Международная конференция «Biomembranes 2018», (Долгопрудный, 2018)
10. VII Бакеевская Всероссийская конференция с международным участием «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», (Москва, 2018)
11. Школа молодых ученых «Молодежная конференция ФКС-2019», (Ленинградская обл., Сестрорецк, 2019)
12. XIV Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2019», (Сочи, 2019)

Личный вклад. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают личный вклад автора в опубликованные работы, который состоит в разработке модели переноса частиц газов в полимерных композитных материалах с углеродными нанотрубками, учитывающей разные режимы переноса (диффузионный и баллистический) в каждой из

областей и влияние структурных особенностей среды на режим транспорта; в участии в разработке и реализации модели электрического переноса в системе «полимер-УНТ»; в обсуждении и постановке этих задач; в программной реализации Монте-Карло моделирования транспортных процессов в полимерных нанокристаллических материалах; в решении задачи переноса газов аналитическим методом (1D); выполнении расчетов и анализе полученных результатов; написании программного кода для расчета структурных характеристик гетерогенных сред - порогов перколяции для объектов различной геометрии в 2D и 3D системах; написании программ для статистической обработки полученных данных; сравнении полученных результатов с экспериментальными данными, а также в написании текстов научных статей по отмеченным темам.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 печатных изданиях, 7 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 1 — в тезисах докладов.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируются цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме газодиффузионного транспорта в гетерогенных средах. Основное внимание сфокусировано на транспорте газов в полимерных мембранах с углеродными нанотрубками. Хотя значительное число вопросов, посвященных тем или иным аспектам этой задачи, было исследовано, универсальная модель газового транспорта в таких средах до сих пор не разработана. Вероятно, основной проблемой здесь является большой разрыв между серией экспериментальных исследований и сложным математическим аппаратом, который в основном используется для описания транспорта в неупорядоченных средах. В связи с чем глава была разделена на две части – первая представляет собой обзор физических подходов к описанию транспорта в таких гетерогенных средах, а вторая – обзор математических методов.

В **первой части** приведена краткая информация о транспортных свойствах полимерных нанокомпозитов с углеродными нанонаполнителями.

В работах [1; 5–8] показано, как транспортные характеристики гетерогенных полимерных систем (проницаемость, коэффициент диффузии, проводимость и др.) меняются в зависимости от концентрации нанонаполнителя. Каждая из представленных работ показывает, что в определенной весьма узкой окрестности концентраций наполнителя наблюдается существенное изменение этих макроскопических транспортных характеристик. Обычно это изменение связывают с образованием в системе перколяционного кластера. Концентрация наполнителя, при которой формируется перколяционный кластер, может быть определена с помощью теории перколяции. При построении перколяционной модели может быть учтено множество структурных особенностей системы: размерность системы, геометрическая форма объектов заполнения, пространственное распределение объектов, степень их перекрытия и др. В первую очередь перколяционная теория отвечает на вопросы, связанные со структурными особенностями рассматриваемой системы. Вопросы же, касающиеся транспортных свойств, тесно связаны со структурными параметрами гетерогенной среды. Однако, наблюдаемые особенности транспорта не всегда могут быть описаны в рамках одной лишь теории перколяции. Поэтому, при разработке транспортной модели гетерогенных сред, структурные и транспортные параметры (режимы) должны быть учтены в совокупности.

Как было показано в [1], существуют три пути для диффузии частиц газа в полимерных УНТ-мембранах – диффузия в полимерной матрице, диффузия в УНТ, и, кроме того, диффузия может осуществляться по межфазным пустотам, образуемым между матрицей полимера и УНТ. В каждом из этих случаев перенос молекул осуществляется по-разному. Поскольку, в чистом полимере наблюдается обычная диффузия, причину возникновения особенностей в режиме транспорта логично связать с влиянием наполнителя – УНТ. Для понимания этой причины возможные режимы переноса в УНТ или межфазных УНТ-областях были рассмотрены отдельно [2–4]. На основе анализа этих работ можно предположить, что в УНТ-областях будет осуществляться баллистический режим переноса, в то время как в полимере будет реализовываться режим обычной фиковской диффузии.

Во **второй части** рассматриваются математические методы, используемые для описания различных процессов переноса. Одним из наиболее распространенных методов здесь является так называемый подход непрерывных

блужданий в случайном времени (CTRW – Continuous-time random walk). Этот подход фактически представляет собой математическое описание случайного процесса и может быть реализован методом Монте-Карло при известных распределениях частицы по длинам прыжков и временам ожидания между ними. В разделе продемонстрированы работы, использующие этот подход для моделирования процессов переноса на перколяционных структурах [9–11], а также показано, что такие процессы преимущественно связаны с режимом аномальной диффузии.

В работах [12–16] представлены аналитические методы исследования процессов транспорта в неупорядоченных средах. Здесь показано, что уравнения, используемые для описания транспортных процессов в таких средах, как правило, представляют собой уравнения в дробных производных. Вывод этих уравнений так же, как и для CTRW подхода, основан на известных распределениях частицы – по длинам прыжков, временам ожидания между ними и/или по скоростям. А их решение в большинстве случаев невозможно получить аналитическими методами. Таким образом, описание процессов переноса в неупорядоченных средах требует дальнейших исследований, в том числе развития соответствующего математического аппарата.

Во **Второй главе** представлены результаты исследования транспорта газа в полимерных мембранах с УНТ. В главе последовательно изложены вопросы моделирования структуры неупорядоченных сред (первая часть), двумерная модель транспорта, реализованная при помощи CTRW подхода методом Монте-Карло (вторая часть), и аналогичная одномерная модель, изученная аналитическими методами (третья часть).

Первая часть посвящена вопросам моделирования перколяционных систем. Представлена методика моделирования, при помощи которой было реализовано вычисление порогов перколяции. Исследованы прямоугольные и квадратные 2D системы, где в качестве объектов заполнения выступают диски, отрезки и прямоугольники. Для некоторых объектов получено решение задачи «вишневых косточек» – влияние соотношения твердой и проницаемой оболочек на перколяционный порог. Также была исследована задача проницаемых 3D капсул.

На системах, заполняемых проницаемыми дисками и отрезками, была проведена верификация результатов и отладка алгоритма расчета пер-

коляционного порога. Затем данный алгоритм был использован для оценки порога перколяции в системе, заполняемой полупроницаемыми прямоугольниками (двумерная задача), и в системе, заполняемой проницаемыми капсулами (трехмерная задача). Для системы линейного размера $L = 15$, заполняемой полупроницаемыми прямоугольниками с параметрами $l = 1$, $d = 0.1$, $d_v = 0.05$, где l – длина прямоугольника, d_v – ширина внутренней оболочки и d – ширина внешней оболочки, порог перколяции был оценен как $\eta_c = 0.54 \pm 0.01$. Для трехмерных систем, заполняемых проницаемыми капсулами с аспектным отношением $a = 100$, порог перколяции так же был оценен – $\eta_c \approx 0.007$, полученная оценка согласуется с [17].

Из сравнения с экспериментальными данными можно заключить, что перколяционные модели довольно хорошо описывают изменение свойств, связанных с перколяционным переходом в различных полимерных системах с УНТ. Поэтому представленный алгоритм расчета перколяционных порогов может быть использован для моделирования перколяции в полимерных УНТ-структурах.

Во **второй части** полученные в перколяционной модели данные были использованы в качестве структуры, на которой будет осуществляться перенос. На основе анализа работ, приведенных в первой главе, предполагалось, что в полимере реализуется диффузионный перенос, а в УНТ областях – баллистический. Таким образом, на 2D структуре, заполненной полупроницаемыми прямоугольниками, методом Монте-Карло было реализовано моделирование случайного процесса, отвечающее комбинированному диффузионно-баллистическому режиму.

Полученные результаты моделирования были проанализированы для разных концентраций наполнителя. В первую очередь этот анализ был связан с формой полученных распределений – было установлено, что они принадлежат классу устойчивых распределений. Для подтверждения этих выводов выполнялась аппроксимация с помощью функции, параметризованной с использованием устойчивого распределения [18]:

$$\varphi(s) = \exp \left[i\delta s - |cs|^\alpha \left(1 - i\beta \operatorname{sgn}(s) \tan \left(\frac{\pi\alpha}{2} \right) \right) \right], \quad (1)$$

где $-\infty < \delta < \infty$, $c \geq 0$, $0 < \alpha \leq 2$, $-1 \leq \beta \leq 1$ – параметры распределения.

Характеристический показатель α определяет форму функции распределения, параметр локализации δ – положение максимума распределения, масштабный параметр c – ширину распределения, и параметр скошенности β определяет степень асимметрии.

При $\alpha = 2$ устойчивое распределение переходит в распределение Гаусса. Поскольку отличие в форме распределений между распределением Гаусса и устойчивым распределением определяется характеристическим показателем α , дальнейший анализ был сведен к его вычислению – α был вычислен с помощью метода максимального правдоподобия. Полученные результаты показали, что $1 < \alpha \leq 2$, в зависимости от плотности прямоугольников η . Ниже, в соответствии с терминологией Золотарева и Учайкина [19], прямоугольники называются ловушками.

На Рисунке 1 показана зависимость характеристического показателя α от плотности ловушек η для случаев конечных скоростей и мгновенных перемещений в ловушках. В отсутствии ловушек ($\eta = 0$) характеристический показатель $\alpha = 2$, что соответствует распределению Гаусса, тогда как для $\eta > 0$ были получены устойчивые распределения с $\alpha < 2$. Этот результат соответствует эффективному ускорению частицы в ловушках и показывает переход от режима обычной диффузии к режиму супердиффузии. Эффект конечной скорости в ловушках слегка замедляет процесс ускорения по сравнению со случаем мгновенных перемещений, как показано в [19]. Это замедление проиллюстрировано на Рисунке 1. Видно, что уменьшение скорости соответствует увеличению характеристического показателя $\alpha(\eta)$. Это увеличение связано с уменьшением среднего квадрата смещения частицы. Однако, несмотря на тот факт, что конечная скорость замедляет частицу по сравнению со случаем мгновенных перемещений, форма распределения прыжков в ловушках остается устойчивой [19].

Из Рисунка 1 можно видеть, что скорость слабо влияет на параметр α для плотности $\eta < 0.3$. Однако, когда $\eta > 0.3$, изменения в скорости имеют значительное влияние на форму устойчивого распределения. Этот эффект может быть связан с формированием кластеров связанных ловушек (в том числе перколяционного кластера) при увеличении плотности ловушек: кластеры создают путь, вдоль которого частица будет пролетать через кластер, что увеличивает эффективную скорость ее перемещения. Образование кла-

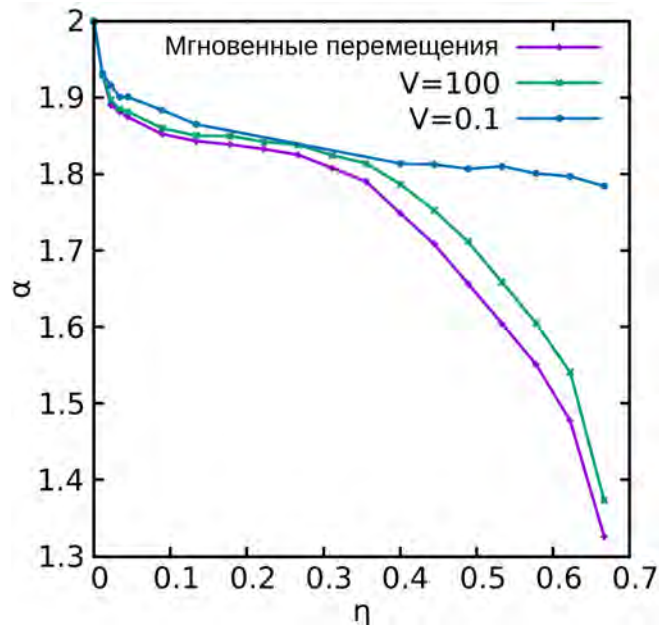


Рис. 1 — Характеристический показатель устойчивого распределения α как функция плотности прямоугольных ловушек в случае мгновенных перемещений и для безразмерных скоростей $V = 100, V = 0.1$.

стера связанных ловушек при $\eta_c = 0.54 \pm 0.01$, через которые реализуется баллистический транспорт, позволяет частице улетать на большие расстояния, в отличие от ситуации, где кластер не сформирован. Таким образом, на среднеквадратичное смещение частицы влияют два фактора: образование кластеров связанных ловушек и баллистический режим движения. Однако, поскольку отклонение α от значения 2 наблюдается даже при достаточно малых плотностях η , можно сделать вывод, что полученные устойчивые распределения в первую очередь обусловлены именно баллистическим режимом переноса частиц внутри ловушек.

Основные выводы этого раздела состоят в том, что при выбранном диффузионно-баллистическом режиме переноса в гетерогенной среде, распределения частицы по смещениям принадлежат классу устойчивых распределений. Также исследовано влияние основных параметров – плотности ловушек и скорости частиц в ловушках на вид полученного устойчивого распределения. Таким образом, предложенная модель объясняет механизм возникновения аномального транспорта в гетерогенной среде и может быть применена для описания транспорта газа в полимерных средах с УНТ.

В **третьей части** аналогичная 1D задача была решена аналитическими методами. Для этого из системы стохастических уравнений было выведе-

но модифицированное уравнение Клейна-Краммера, отвечающее диффузии в гетерогенной полимерной среде с УНТ, а затем был осуществлен переход к уравнению Фоккера-Планка на больших временных масштабах.

Механизм перемещения частицы организован таким же образом, как и в предыдущем разделе: частица стартует в точке $x = 0$, а затем, если частица находится в области полимера, реализуется режим обычной диффузии, а в областях, отвечающих УНТ, реализуется баллистический режим (Рисунок 2). Также здесь существует небольшое отличие от предыдущей модели: скорость, с которой частица перемещается в областях УНТ, определяется скоростью, с которой частица влетела в УНТ (в предыдущем случае эта скорость была фиксированной).

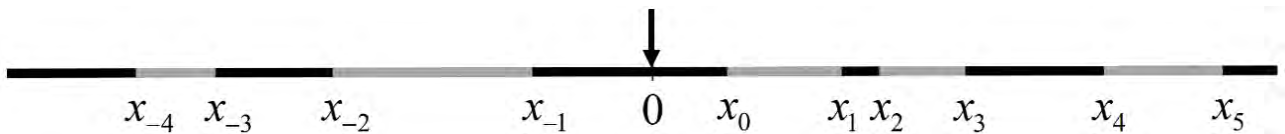


Рис. 2 — 1D гетерогенная система с чередующимися УНТ и полимерными областями. УНТ – серый, полимер – черный.

Случайный процесс, который описывается этим комбинированным режимом перемещения, для представленной 1D системы может быть записан с помощью системы стохастических уравнений:

$$\begin{aligned} dx &= v dt, \\ dv &= \chi(x)(-\gamma v dt + \sigma \delta W), \end{aligned} \tag{2}$$

где v – скорость частицы; γ – коэффициент затухания, обратно пропорциональный времени релаксации; $\chi(x)$ – функция, соответствующая распределению УНТ на прямой; W – Винеровский процесс и σ его дисперсия, $\delta W = \epsilon \sqrt{dt}$, где $\epsilon \sim N(0,1)$ – распределение Гаусса со средним значением 0 и дисперсией 1.

Поскольку переход от стохастических уравнений (2) к уравнению на плотность вероятности требует гладкости функции, то для устранения раз-

рывности, функция $\chi(x)$ определяется как:

$$\begin{aligned}\chi(x) &= 1 - \sum_k (\theta(x - x_{2k}) - \theta(x - x_{2k+1})), \\ \theta(x) &= \frac{1}{2} (1 + \tanh(mx)).\end{aligned}\tag{3}$$

Теперь $\chi(x)$ является гладкой функцией и для больших значений m стремится к 1 для полимерных областей и к 0 для УНТ областей. В то же время $\chi(x)$ нигде не равна нулю. В этом случае может быть осуществлен переход от (2) к уравнению Фоккера-Планка (4):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\chi} \frac{\partial \rho}{\partial x},\tag{4}$$

где $D = \sigma^2/2\gamma^2$ – обычный коэффициент диффузии в полимере, а $\rho(x,t)$ – плотность вероятности:

$$\rho(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x,v,t) dv,\tag{5}$$

Для решения уравнения (4) был осуществлен переход к безразмерным величинам. Затем было получено численное решение безразмерного уравнения (4), и результирующие функции распределения вместе с распределением Гаусса и пространственной функцией χ представлены на Рисунке 3 для случаев одной, двух, трех и четырех УНТ.

Для этой модели были выбраны следующие параметры. Граничные условия $\rho(\infty,t) = \rho(-\infty,t) = 0$, начальное условие $\rho(x,0) = \delta(x)$, время расчета $t = 20$ и коэффициент диффузии $D = 10^{-2}$. Параметр пространственной функции χ (степень аппроксимации функции Хэвисайда) (3) – $m = 10$. Координаты УНТ представлены в Таблице 1.

Как можно видеть из Рисунка 3, функция распределения, полученная из (4), не изменяется для областей, где локализованы УНТ (исключая границы). Этот эффект продемонстрирован для разного числа трубок. Таким образом, показано, что для финальной функции распределения могут быть получены различные результаты. Это связано не только с количеством УНТ, но также с их размером и пространственным расположением относительно $x = 0$.

Таблица 1 — Параметры четырех моделей, представленных на Рисунке 3: первая колонка – название модели, соответствующее модели на Рисунке 3; вторая колонка – координаты УНТ; третья и четвертая колонки – параметры, полученные из аппроксимации среднего квадрата смещения: $\langle x^2 \rangle \simeq 2At^\mu$.

Модель	Координаты	A	μ
а	$x_0 = 0.75, x_1 = 1.75$	0.01033	1.168
б	$x_0 = 0.75, x_1 = 1.75$ $x_{-1} = -0.5, x_{-2} = -1.5$	0.02203	1.069
в	$x_0 = 0.75, x_1 = 1.75$ $x_{-1} = -0.5, x_{-2} = -1.5$ $x_{-3} = -2, x_{-4} = -3$	0.01946	1.137
г	$x_0 = 0.75, x_1 = 1.75$ $x_{-1} = -0.5, x_{-2} = -1.5$ $x_{-3} = -2, x_{-4} = -3$ $x_2 = 2, x_3 = 4.5$	0.01328	1.343

На Рисунке 3 показано, что увеличение количества УНТ приводит к увеличению отклонения от функции распределения Гаусса. Очевидно, что это отклонение должно изменять средний квадрат смещения – он будет отклоняться от линейной временной зависимости. Результаты полученных вычислений подтверждают это (Рисунок 4 а). Затем была произведена аппроксимация среднего квадрата смещения степенной функцией $\langle x^2 \rangle = 2At^\mu$, полученные A и μ представлены в Таблице 1. Однако, как было отмечено выше, пространственная конфигурация УНТ также влияет на финальную функцию распределения. Вследствие чего показатель μ немонотонно зависит от числа трубок.

Обычно, точные положения УНТ из экспериментальных данных не могут быть получены, однако, известно, что в экспериментах пытаются достичь равномерного распределения наполнителя в полимере. Поэтому можно усреднить функции распределения по различным пространственным УНТ конфигурациям, которые имеют равномерное пространственное распределение. В результате финальная функция распределения сглаживается и больше не является постоянной функцией на каких-либо областях. Эта функция распределения представлена на Рисунке 4 б вместе с функцией распределения Гаусса. Затем полученная функция была аппроксимирована как устойчивое

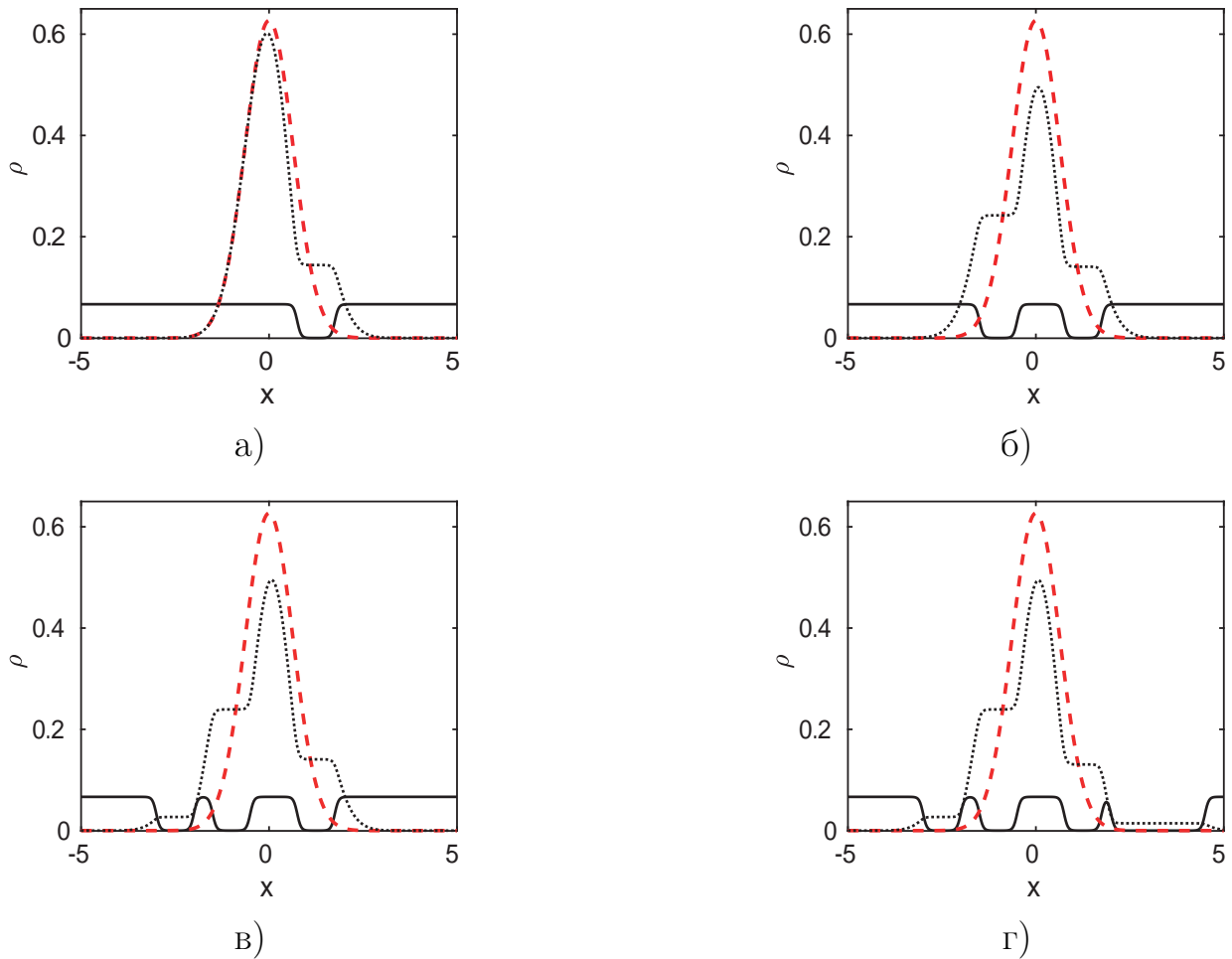


Рис. 3 — Влияние пространственной функции χ на функцию распределения ρ . Распределение Гаусса – штриховая красная линия, функция распределения, полученная из (4) – пунктирная линия, пространственная функция $\chi(x)/15$ представлена сплошной линией. а) одна УНТ, б) две УНТ, в) три УНТ, г) четыре УНТ.

распределение, характеристическая функция которого имеет вид (1). Аппроксимация дает параметры $\alpha = 1.845$, $\beta = -0.016$, $c = 0.477$, $\delta = 0.002$ для усредненной плотности вероятности и $\alpha = 2$, $\beta = -0.02$, $c = 0.429$, $\delta = 0.001$ для распределения Гаусса, как и должно быть. Таким образом, здесь получен результат, качественно согласующийся с результатом, представленным в предыдущем разделе.

Для трехмерного случая задачи переноса в диффузионно-баллистическом режиме были выполнены некоторые предварительные оценки для коэффициентов диффузии. Полученные величины коэффициента диффузии попадают в диапазон экспериментально наблюдаемых значений. Однако, для более точного количественного прогноза необходима разработка и реализация

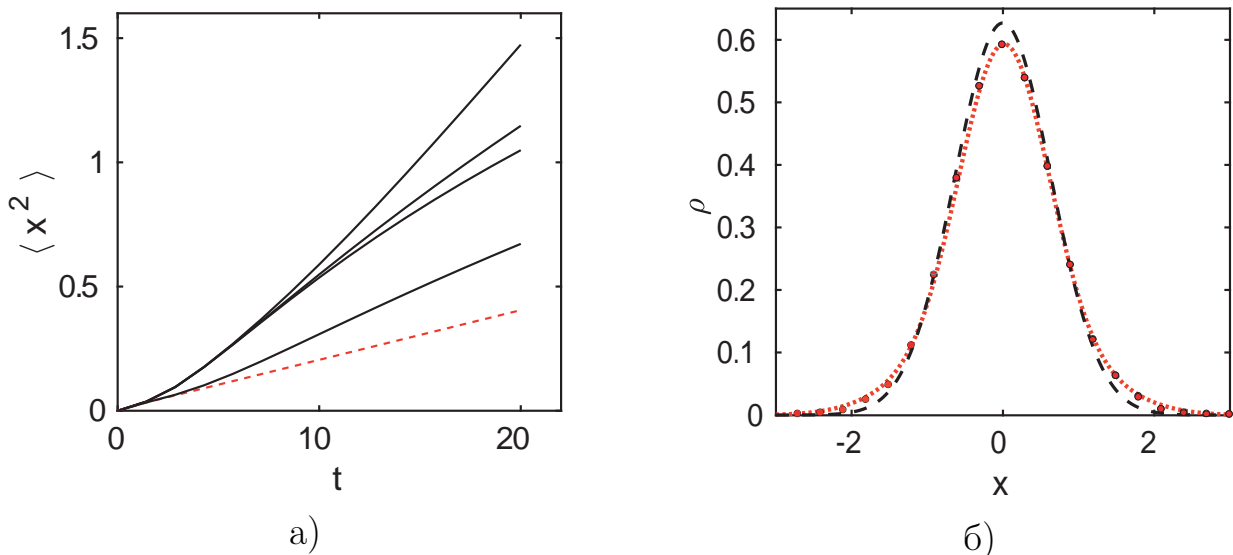


Рис. 4 — а) Средний квадрат смещения как функция времени. Сплошные линии: а) Одна трубка, б) две УНТ, в) три УНТ, г) четыре УНТ; штриховая красная линия соответствует линейной временной зависимости среднего квадрата смещения;

б) Пунктирная красная линия – функция распределения, полученная из уравнения (4), усредненная по различным пространственным конфигурациям для УНТ фиксированной длины; круги – результаты аппроксимации в соответствии с формулой (1); штриховая линия – функция распределения Гаусса.

более сложного алгоритма, что сопряжено со значительными техническими трудностями.

В третьей главе рассмотрена задача об электрическом транспорте, которая нацелена на определение проводимости полимер-УНТ композитов. Моделирование проводимости было осуществлено в рамках многомасштабного подхода для полиимида R-ВАРВ с одностенными УНТ с хиральностью (5,5). Расчет начинается с молекулярно-динамического моделирования зависящих от времени флуктуирующих атомных конфигураций контактов УНТ, заполненных полимером. Затем положения атомов, полученные на первом этапе, используются в качестве входных данных для первопринципных микроскопических расчетов контактных сопротивлений между УНТ с использованием метода квантового переноса, основанного на использовании функции Грина. И, наконец, эти контактные сопротивления используются в качестве

входных данных для статистического расчета проводимости ансамбля УНТ с использованием перколяционной модели.

Первопринципные расчеты контактного сопротивления между УНТ, заполненными полимером, были выполнены для трех конфигураций, где угол между осями УНТ ϕ равен $\pi/2, \pi/4, 0$. В случае пространственной агломерации плотность наполнителя задается формулой:

$$\rho_{CNT} = \rho_0 \cdot \exp(-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 / \rho_\sigma^2), \quad (6)$$

где r_0 – геометрический центр объема моделирования, ρ_0 – параметр, выбранный таким образом, чтобы в случае неоднородного распределения объемная доля УНТ была такой же, как и для однородного распределения, $\rho_\sigma = L/12$, L – размер системы.

На Рисунке 5 представлена зависимость рассчитанной проводимости композита σ от объемной доли УНТ. Значение порога перколяции оценивается в данной работе как $\eta_{thresh} = 0.007$. Чтобы сравнить результаты этой работы с результатами, представленными в работе [20], была рассчитана проводимость композита, с фиксированной проводимостью контакта УНТ, равной 1 МОм для всех контактов в перколяционной сети. Результаты, представленные на Рисунке 5 красными кружками, совпадают с графической точностью с результатами [20], показанными красными квадратами.

Если считать, что каждый контакт соответствует параллельной конфигурации УНТ, то значение контактного сопротивления $1/\langle G \rangle = 0.54$ МОм. Зависимость $\sigma(\eta)$ для фиксированного контактного сопротивления 0.54 МОм показана на Рисунке 5 черными треугольниками.

Учет угловой зависимости в проводимости контактов УНТ со статистическими параметрами, полученными из первопринципных расчетов, приводит к снижению проводимости композита чуть выше порога перколяции примерно в 30 раз. Расчетная удельная проводимость композита чуть выше порога перколяции без учета агломерации при $\eta = 0.0075$ равна $3.6 \cdot 10^{-3}$ См/м. Это значение было получено при фиксированном расстоянии (6 Å) между УНТ.

Если в дополнение к угловой зависимости проводимости учитывается пространственная агломерация УНТ, моделируемая неоднородностью их распределения по формуле (6), проводимость дополнительно снижается в 2.5

раза. Результаты расчета проводимости для случая агломерированных УНТ показаны на Рисунке 5 зелеными пятиугольниками. Таким образом, учет агломерации сместил бы значения проводимости чуть выше порога перколяции ближе к $1.5 \cdot 10^{-3}$ См/м.

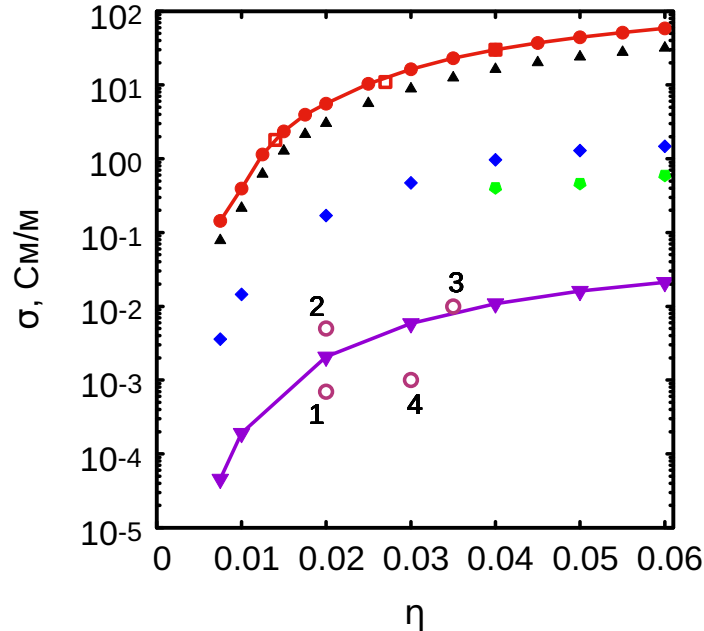


Рис. 5 — Проводимость нанокompозитов с УНТ выше порога перколяции. Расстояние между УНТ равно 6 \AA для красных, черных, синих и зеленых символов и 8 \AA для сиреневых и розовых. Красные круги – фиксированные сопротивления контактов между УНТ: $R = 1 \text{ МОм}$; красные квадраты – значения проводимости для фиксированного контактного сопротивления между УНТ: $R = 1 \text{ МОм}$ из [20]; черные треугольники – то же, что и красные круги, но для $R = 0.54 \text{ МОм}$, соответствующего среднему значению контактного сопротивления между УНТ для параллельной конфигурации; синие ромбы – учитывается зависимость сопротивления от угла между осями УНТ; зеленые пятиугольники – в дополнение к угловой зависимости рассматривается агломерация нанотрубок; сиреневые треугольники – используется среднее значение контактного сопротивления для параллельной конфигурации с расстоянием между УНТ, равным 8 \AA с учетом всех эффектов, описанных выше; розовые круги – результаты экспериментов из работ: 1 – [21], 2 – [22], 3 – [23], 4 – [24].

Наиболее важными параметрами, влияющими на контактное сопротивление УНТ, являются расстояние между УНТ и размер УНТ. В настоящей работе были проведены прямые расчеты контактных сопротивлений УНТ, за-

полненных полимером, и соответствующих проводимостей композита с расстояниями между УНТ, равными 6.0, 7.0 и 8.0 Å. Для расстояний, равных 7.0 Å и 8.0 Å расчеты были проведены только для параллельных конфигураций УНТ.

Для объемной доли полимера чуть выше порога перколяции, при увеличении расстояния между УНТ с 6.0 до 7.0 Å, проводимость композита становится значительно ниже – падает с $8.22 \cdot 10^{-2}$ См до $8.26 \cdot 10^{-3}$ См. При дальнейшем увеличении расстояния до 8.0 Å, проводимость снижается в гораздо меньшей степени – до $4.50 \cdot 10^{-3}$ См. Следовательно, при увеличении расстояния между УНТ, проводимость композита стремится к некоторому значению насыщения. Таким образом, было показано, что из полученных расчетов путем экстраполяции можно получить оценку проводимости для реальных композитов с УНТ, для которых расстояния между УНТ больше, чем используемые в данной работе.

Аналогичные расчеты проводимости были выполнены для контактов между УНТ с хиральностью $(5,5) \times (5,5)$ и $(10,10) \times (10,10)$. Оказалось, что с увеличением радиуса УНТ при изменении хиральности проводимость изменяется всего в 1.4 раза. Следовательно, с увеличением радиуса УНТ, можно ожидать достижения некоторого предела проводимости. Таким образом, расчеты, выполненные для УНТ с малым радиусом и малым индексом хиральности, могут быть использованы для оценки проводимости реальных композитов, у которых радиусы УНТ больше, чем используемые в данной работе.

Пока конкретные эксперименты для полиимида R-ВАРВ не проведены, можно сделать предварительное сравнение полученных результатов моделирования с доступными экспериментальными результатами для различных композитов. Расчетная проводимость композита чуть выше порога перколяции при $\eta = 0.0075$ равна $3.6 \cdot 10^{-3}$ См/м. Это разумное значение, которое попадает в диапазон экспериментально наблюдаемых проводимостей композита (подробное обобщение экспериментальных результатов см. в [25]). Для количественного сравнения результатов моделирования с экспериментами необходимы полные детали структуры нанокompозитов. Все эти факторы могут быть учтены в разработанной методике, если имеются достаточные вычислительные ресурсы.

В заключении приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. На основе анализа экспериментальных данных было установлено, что диффузия частиц газа в гетерогенной полимерной среде с углеродными нанотрубками может быть представлена комбинированным диффузионно-баллистическим режимом.
2. Моделирование диффузионно-баллистического переноса в нанокompозитных материалах методом Монте-Карло показало, что финальный режим соответствует режиму аномальной диффузии (а именно – режиму супердиффузии).
3. Аналитическое исследование одномерной задачи переноса частиц газа в диффузионно-баллистическом режиме показало, что режим аномальной диффузии может быть получен без использования мелко-дифференциального аппарата и без какого-либо предположения о типе распределений частицы по прыжкам и временам ожидания между ними.
4. Многоуровневое моделирование в системах полимер-УНТ показало, что электрическая проводимость при увеличении расстояния (6, 7, 8 Å) между УНТ в присутствии полимера достигает насыщения, а при заданном расстоянии между поверхностями УНТ при увеличении диаметра УНТ с 6.78 Å ((5,5) хиральность) до 13.56 Å ((10,10) хиральность) слабо зависит от размера УНТ.
5. Для выполнения поставленных задач были разработаны модели для электрического и газодиффузионного транспорта, учитывающие структурные особенности систем полимер-УНТ.

Публикации автора по теме диссертации

1. Multiscale modeling of electrical conductivity of R-BAPB polyimide plus carbon nanotubes nanocomposites / S. V. Larin [et al.] // Physical Review Materials. — 2021. — Vol. 5. — P. 066002.
2. *Likhomanova P. A., Kalashnikov I. Y.* Analytic description of anomalous diffusion in heterogeneous environments: Fokker-Planck equation without

- fractional derivatives // *Physical Review E*. — 2020. — Vol. 102(2). — P. 022108.
3. Numerical Simulation of the Percolation Cluster of Carbon Nanotubes in Membranes / P. A. Likhomanova [et al.] // *Physics Procedia*. — 2015. — Vol. 72. — P. 47–50.
 4. Modeling of Particle Diffusion in Heterogeneous Structure Near to the Percolation Threshold / P. A. Likhomanova [et al.] // *Physics Procedia*. — 2015. — Vol. 72. — P. 42–46.
 5. The modeling of anomalous transport in the diffusion-ballistic regime / P. A. Likhomanova [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2018. — Vol. 1099. — P. 012019.
 6. *Лихоманова П. А., Хромов К. Ю.* Моделирование электрической проводимости в системах углеродных нанотрубок // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2020. — т. 10. — с. 74–78.
 7. *Likhomanova P. A., Khromov K. Y.* Simulation of the Electrical Conductivity in Systems of Carbon Nanotubes // *Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2020. — Vol. 14(5). — P. 1057–1060.
 8. *Likhomanova P. A., Kalashnikov I. Y., Kudryavtsev E. M.* Anomalous diffusion in complex heterogeneous media // *Journal of bioenergetics and biomembranes*. — 2018.

Список литературы

1. The Uses of Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes (MMM) for Biogas Purification / T. D. Kusworo [et al.] // *International Journal of Waste Resources*. — 2012. — No. 2. — P. 5–10.
2. Rapid Transport of Gases in Carbon Nanotubes / A. I. Skoulidas [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — No. 89. — P. 185901.

3. *Verweij H., Schillo M. C., Li J.* Fast Mass Transport Through Carbon Nanotube Membranes // *Small*. — 2007. — 3(12). — P. 1996–2004.
4. *Liu H.* Transport diffusivity of propane and propylene inside SWNTs from equilibrium molecular dynamics simulations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2014. — No. 16. — P. 24697.
5. *Степанюкина А. С., Алешин А. Н., Рымкевич П. П.* Влияние температуры на вольт-амперные характеристики композитных материалов, полученных на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей, разной геометрической формы // *Физика твердого тела*. — 2015. — 14. — с. 814–818.
6. *Бекман И. Н.* Мембраны в медицине, курс лекций. — Москва, 2010.
7. *Kim S.* High Permeability High Diffusivity Mixed Matrix Membranes For Gas Separations: phd. — 2007. — 169 p.
8. Effect of agglomeration of carbon nanotubes on gas permeability of PVTMS CNT mixed matrix membranes / A. Grekhov [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2016. — No. 751. — P. 1–9.
9. *Berry H., Chaté H.* Anomalous diffusion due to hindering by mobile obstacles undergoing Brownian motion or Orstein-Uhlenbeck processes // *Phys. Rev. E*. — 2014. — 89(2). — P. 022708.
10. Rounding of the localization transition in model porous media / S. K. Schnyder [et al.] // *Soft Matter*. — 2015. — No. 11. — P. 701–711.
11. Critical dynamics of ballistic and Brownian particles in a heterogeneous environment / F. Höfling [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. — 2008. — 128 (16). — P. 1–13.
12. *Metzler R., Klafter J.* The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach // *Phys. rep.* — 2000. — 339(1). — P. 1–77.
13. *Учайкин В. В.* Автомодельная аномальная диффузия и устойчивые законы // *УФН*. — 2003. — 173(8). — с. 847–876.
14. *Чукбар К. В.* Стохастический перенос и дробные производные // *Журн. эксперим. и теор. физики*. — 1995. — 108 (5). — с. 1875–1884.

15. *Basharov A.* Derivation of kinetic equations from non-Wiener stochastic differential equations // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2013. — No. 478. — P. 1–4.
16. *Субатов Р. Т., Учайкин В. В.* Дробно-дифференциальный подход к описанию дисперсионного переноса в полупроводниках // *Phys. Usp.* — 2009. — 52:10. — с. 1019–1043.
17. *Xu W., Su X., Jiao Y.* Continuum percolation of congruent overlapping spherocylinders // *Phys Rev E*. — 2016. — 94(3–1). — P. 032122.
18. *Nolan J.* Stable Distribution: Models for Heavy-Tailed data. — 2014.
19. *Золотарев В. М., Учайкин В. В., Саенко В. В.* Супердиффузия и устойчивые законы // *ЖЭТФ*. — 1999. — 115 (4). — с. 1411–1425.
20. *Yu Y., Song G., Sun L.* Determinant role of tunneling resistance in electrical conductivity of polymer composites reinforced by well dispersed carbon nanotubes // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — No. 108. — P. 084319.
21. *Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity / F. Du [et al.] // Macromolecules*. — 2004. — No. 37. — P. 9048.
22. *Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite / T. Chang [et al.] // Polymer*. — 2006. — No. 47. — P. 7740.
23. *Mierczynska A., Mayne-L’Hermite M., Boiteux G. J.* Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2007. — No. 105. — P. 158.
24. *Mitchell C. A., Krishnamoorti R.* Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Poly(-caprolactone) // *Macromolecules*. — 2007. — No. 40. — P. 1538.
25. *Electrical characteristics of carbon nanotube-doped composites / A. V. Eletsii [et al.] // Physics-Uspekhi*. — 2015. — 58 (3). — P. 209–251.