

ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ПЕРКОЛЯЦИИ СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Федосеев В.Б.*

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук*

*vbfedoseev@yandex.ru

Проницаемость является важным свойством пористых материалов. При некоторых способах создания пористых материалов этим свойством управляет выбор порообразователя, свойства и концентрация которого определяет проницаемость и морфологию пористой структуры. Описан подход, основанный на оценке фрактальной размерности пористой структуры, при которой возникает перколяция конечного слоя материала. Условием перколяции считается равенство диаметра кластера толщине слоя. На его основе получены соотношения, связывающие фрактальную размерность с толщиной слоя, размерами перколяционных кластеров, долей закрытых пор. Согласно приведённым оценкам фрактальная размерность уменьшается, а морфология пористой структуры усложняется, при уменьшении толщины слоя, уменьшении размера перколяционных кластеров и с ростом доли закрытых пор.

Ключевые слова: пористая структура, перколяция, фрактальная размерность, порообразователь.

ESTIMATION OF THE FRACTAL DIMENSION OF A POROUS STRUCTURE DURING THE PERCOLATION OF A LAYER OF FINITE THICKNESS

Fedoseev V.B.

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry,
Russian Academy of Sciences*

Permeability is an important property of porous materials. In some ways of creating porous materials, this property is controlled by the choice of a pore former whose properties and concentration determine the permeability and morphology of the porous structure. An approach based on the estimation of the fractal dimension of the porous structure, in which the percolation of the finite material layer occurs, is described. The percolation condition is considered to be the equality of the cluster diameter to the layer thickness. On its basis, equations were obtained that relate the fractal dimension to the layer thickness, the sizes of percolation clusters, and the fraction of closed pores. According to the above estimates, the fractal dimension decreases, and the morphology of the porous structure becomes more complicated, with a decrease in the layer thickness, a decrease in the size of percolation clusters, and with an increase in the proportion of closed pores.

Keywords: porous structure, percolation, fractal dimension, pore former.

Введение

Пористые материалы широко применяются в промышленности. Важнейшим свойством, определяющим их сферу использования, является проницаемость – способность материала пропускать жидкости и газы. Одним из способов создания полимерных пористых материалов является использование порообразователей. Количество порообразователя весьма сильно влияет на целевые свойства (проницаемость, сорбционная ёмкость и избирательность, оптические, механические и др.) [1, 2].

В работе предложено описание взаимосвязи морфологии пористой структуры с количеством и свойствами порообразователя. Описание основано на методах теории перколяции и фрактального анализа.

Явление перколяции (протекание) является объектом исследования теории перколяции, которая возникла при решении задач, связанных с проницаемостью или проводимостью материалов. Теория описывает вероятность существования перколяционных кластеров, объединяющих узлы конечных или бесконечных решеток [3]. Основу составляет статистическое рассмотрение и компьютерное моделирование стохастических кластеров, хотя в качестве объектов используются также самоподобные структуры (губка Менгера, ковёр Серпинского и др.) [3–6]. Основным инструментом теории является компьютерное моделирование, основанное на случайном размещении точечных или протяженных объектов на конечных двумерных [7–9] или трехмерных решетках [5, 10]. Такие модели позволяют получить многие актуальные для материаловедения результаты и закономерности. Например, на основе покрытия квадратного поля 1000×1000 узлов квадратами смоделирована экстремальная зависимость фрактальной размерности от плотности и размера зерна керамического материала [9].

Пористая структура является типичным объектом теории перколяции. Как правило, она имеет нерегулярную форму, которую можно классифицировать как стохастический фрактал. Методы фрактальной геометрии позволяют связать фрактальную размерность пористой структуры с объемной долей пор. Фрактальная размерность при этом является одной из численных характеристик морфологии, которая зависит от термодинамических условий и свойств материала [11].

Оценка фрактальной размерности пористой структуры при перколяции

Порог перколяции – критическая величина, соответствующая наименьшей плотности узлов, при которой возникает непрерывный (перколяционный) кластер, касающийся границ рассматриваемой структуры, делающий её проницаемой. Для модельных структур типа решётки порог перколяции равен отношению числа занятых узлов, объединённых в перколяционный кластер, к общему количеству узлов при образовании хотя бы одного перколяционного кластера. Для пористого материала эта величина соответствует объемной доле ω пор или заполняющего поры компонента (порообразователя).

В данной работе используется подход, основанный на оценке фрактальной размерности двухфазной (пористой) структуры, при которой стохастический кластер становится перколяционным. Условием перколяции считается равенство диаметра кластера (d) толщине слоя (L), при этом диаметр и объём кластера $V_c \sim L^D$ связаны фрактальной зависимостью, где $D \leq 3$ – фрактальная размерность. Предлагаемый подход не требует больших вычислительных ресурсов и временных затрат, необходимых при численном моделировании стохастических процессов.

При рассмотрении пористой структуры используется представление об однородных фракталах [4]. Однородный фрактал проявляет фрактальные свойства на масштабах, сопоставимых с некоторой длиной (например, толщиной слоя L), и однородные на больших масштабах

$$\omega = \frac{V_c}{L^3} = \begin{cases} L^{D-3}, & L < \xi, \\ \text{const}, & L > \xi \end{cases} \quad (1)$$

где ξ – характерная длина, которую можно отождествить с диаметром фрактального кластера, D – фрактальная размерность, V_c – объём кластера. Величины L , l , ξ , а также объёмы и площади безразмерны, это достигается отнесением их к диаметру минимального элемента структуры $\mathcal{E}$ (атом, молекула и т. п.).

Перколяция возникает, когда кластеры касаются границ слоя. Если это один кластер, то его диаметр должен быть равен толщине слоя ($\xi = L$). При этом порог перколяции равен $p_c = \omega_c = L^{D-3}$ [4]. Фрактальная размерность такого перколяционного кластера равна

$$D = 3 + \frac{\ln \omega}{\ln L}. \quad (2)$$

Это равенство выполняется, если нет закрытых пор. Для кубических и плотноупакованных гексагональных решеток порог (для узлов) находится в интервале $\omega \sim 0,2-0,31$ [3].

Если часть порообразователя находится в закрытых порах $\Delta\omega = \omega - \omega_f$, уравнение (2) имеет вид:

$$D = 3 + \frac{\ln(\omega - \Delta\omega)}{\ln L} = 3 + \frac{\ln \omega}{\ln L} + \frac{\ln(1 - \Delta\omega/\omega)}{\ln L}, \quad (3)$$

где величина $\Delta\omega/\omega$ соответствует доле закрытых пор.

Выражение (3) позволяет утверждать, что а) рост объёмной доли порообразователя увеличивает фрактальную размерность перколяционного кластера в пределе до размерности пространства 3; б) существование закрытых пор ($\Delta\omega > 0$) понижает фрактальную размерность перколяционного кластера.

В [4] описана зависимость мощности (объёма) перколяционного кластера от концентрации узлов, образующих поры. Ниже порога перколяции ($\omega < p_c$) преобладают закрытые поры, с ростом объёма порообразователя (ω) доля закрытых пор ($\Delta\omega/\omega$) снижается, а последнее слагаемое в (3) стремится к 0. Количество порообразователя в закрытых порах можно описать как

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \begin{cases} 1, & \omega < \omega_p \\ 1 - \left(\frac{\omega - \omega_p}{1 - \omega_p} \right)^\beta, & \omega > \omega_p \end{cases}, \quad (4)$$

где β – параметр, зависящий от типа решётки [4].

При описании пористых материалов параметр β в (4) может зависеть от физико-химических свойств компонентов и фаз (например: поверхностная энергия межфазных границ, кристаллическая структура и упруго пластические характеристики твердой фазы, растворимость в ней порообразователя). Вид зависимости (4) показан на рис. 1. Чтобы учесть, что вероятность перколяции существует и при $\omega < p_c$, в уравне-

ние (4) чисто формально добавлена малая поправка $\frac{\omega-1}{\omega} \left(\frac{\omega}{1-\omega_c} \right)^5$, сглаживающая функцию при $\omega = \omega_p$.

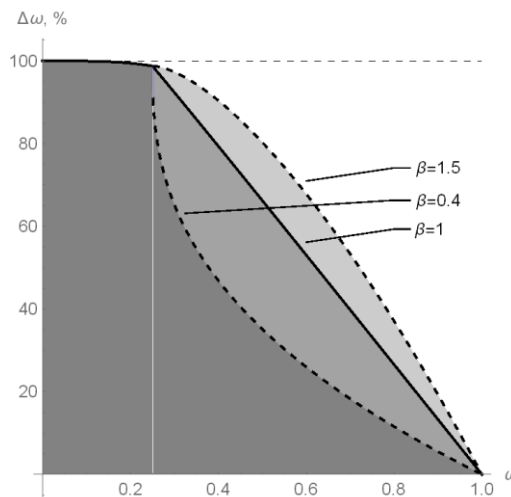


Рис. 1. Доля закрытых пор в зависимости от объёмной доли порообразователя для линейной $\beta = 1$ и нелинейной $\beta = 0.4, 1.5$ модели [4]

Уравнение (3) связывает фрактальную размерность перколяционного кластера с объёмной долей порообразователя с учетом закрытых пор (4).

Оценки (2) и (3) предполагают существование кластеров с размерами, сопоставимыми с толщиной слоя. На вопрос, могут ли такие возникать в рассматриваемых условиях, даёт ответ термодинамическая модель [11, 12], описывающая равновесное распределение дисперсных частиц по массе и форме (фрактальной размерности D).

Например, вероятность образования кластера с диаметром равным толщине слоя в экспериментах [1, 2] практически нулевая, а средний размер кластеров (~ 10 - 20 мкм) на два порядка меньше толщины слоя (2 - 4 мм). В частности, при толщине слоя $\varepsilon L = 2$ мм средние значения фрактальной размерности $\langle D \rangle$ и диаметра кластеров $\langle d \rangle \approx \varepsilon \langle \nu \rangle^{1/\langle D \rangle}$ равны для воды – $\varepsilon = 0.4$ нм, $\langle D \rangle = 2.614$, $\langle d \rangle = 10.0$ мкм; для метанола – $\varepsilon = 0.4$ нм, $\langle D \rangle = 2.587$, $\langle d \rangle = 14.6$ мкм; для бутанола – $\varepsilon = 0.53$ нм, $\langle D \rangle = 2.615$, $\langle d \rangle = 17.2$ мкм. Минимальную фрактальную размерность имеют кластеры метанола, имеющего меньшее поверхностное натяжение. В ряду вода, метанол, бутанол размер кластера увеличивается с молярным объёмом компонента.

При $\langle d \rangle < \varepsilon L$ пористая структура формируется из множества фрактальных кластеров и однородна по толщине слоя в соответствии с определением однородного фрактала (1). Перколяция в структуре из множества кластеров возникает, когда фрактальные кластеры заполняют материал, контактируя друг с другом и границами слоя.

Чтобы рассмотреть этот случай разобьём слой на кубические области с ребром L/k , где k – целое. В каждый из таких «кубиков» поместим фрактальную пору. Условие перколяции требует, чтобы поры соприкасались между собой и границами слоя. В этом случае диаметр перколяционного кластера должен быть равен $d \geq L/k$, тогда (3) преобразуется в

$$D = 3 + \frac{\ln(\omega - \Delta\omega)}{\ln L - \ln k} < 3 + \frac{\ln(\omega - \Delta\omega)}{\ln L}. \quad (5)$$

Согласно этому соотношению, фрактальная размерность понижается с уменьшением размера кластера (ростом k). Влияние размеров перколяционных кластеров на фрактальную размерность демонстрирует рис. 2.

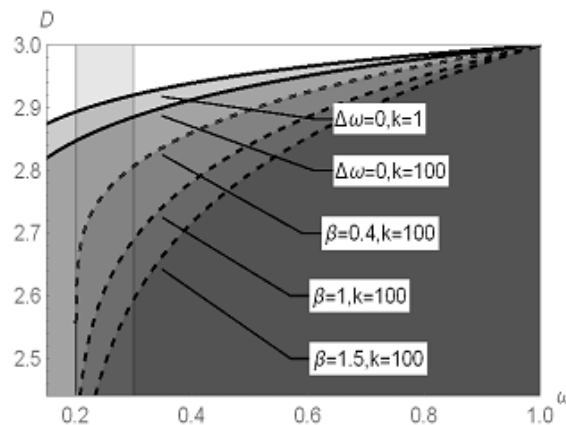


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности перколяционного кластера от количества порообразователя с учетом существования закрытых пор для линейной $\beta=1$ и нелинейной $\beta=0.4, 1.5$ модели

Согласно рис. 2, существование закрытых пор и уменьшение среднего размера перколяционного кластера понижает фрактальную размерность. При этом сквозные каналы становятся разветвлённые и тоньше.

Соотношения (2), (3) и (5) дают верхнее значение фрактальной размерности, выше которого вероятность перколяции стремится к 0. При меньших значениях D (окрашенные области на рис. 2) вероятность перколяции близка к 1, а пористая структура становится более разветвлённой. Проницаемость слоя с уменьшением D может меняться немонотонно. Это можно объяснить двумя тенденциями: ростом числа контактов перколяционных кластеров с границей слоя и между собой и ростом гидродинамического сопротивления с уменьшением сечения и увеличением протяженности каналов.

Оценка (5) обобщает соотношения (2) и (3). Ограничения, связанные с рассмотрением одинаковых кластеров и кубической упаковкой, может снять учет распределения по размерам [12]. Однако это существенно усложнит модель и без особой необходимости не имеет смысла.

Заметим, что соседние кластеры могут перекрываться, дополнительно увеличивая проницаемость пористой среды. Подобную ситуацию формально воспроизводит модель сфер с мягкой оболочкой, которая утверждает, что оболочка понижает порог перколяции [10]. Этот эффект для фрактальных кластеров согласуется с (5), так как формально с уменьшением D размер кластера превышает размеры ячейки ($d = L/k$).

Заключение

Соотношения (2), (3) и (5) дают верхнюю оценку фрактальной размерности D , ниже которой вероятность перколяции стремится к 1 и растёт проницаемость среды. Приведённые зависимости позволяют обсуждать вопрос о том, какие параметры позволяют управлять морфологией пор.

В общем случае рост объёмной доли порообразователя приводит к росту фрактальной размерности пористой структуры в пределе до размерности пространства $D=3$. Образование закрытых пор ($\Delta\omega > 0$) понижает фрактальную размерность пористой структуры, делая её более разветвлённой.

Морфология пористой структуры зависит от выбора порообразователя, так безразмерная величина L в (5) зависит от мольного объема ($\sim \varepsilon^3$), а поверхностные свойства определяют средний размер перколяционного кластера (k) [12] и, по-видимому, параметр β . С увеличением толщины слоя L поры имеют более регулярную структуру (D растет).

Описанные закономерности основаны на геометрических и термодинамических представлениях, что позволяет утверждать, что они имеют общий характер.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

Библиография

1. Yudin V.V. Visible-light induced synthesis of biocompatible porous polymers from oligocarbonate-dimethacrylate (OCM-2) in the presence of dialkyl phthalates // Polymer 2020. V. 192. P. 122302.
2. Kovylin R.S. Amphiphilic fluorinated block-copolymer coating for the preparation of hydrophobic porous materials // J. Polym. Res. Journal of Polymer Research, 2018. V. 25, N 9. P. 1–11.
3. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
4. Соколов И.М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // УФН. 1977. Т. 150, № 2. С. 221–255.
5. Leuenberger H., Leu R., Bonny J.D. Application of Percolation Theory and Fractal Geometry to Tablet Compaction // Drug Dev. Ind. Pharm. 1992. V. 18, N 6–7. P. 723–766.
6. Mandelbrot B.B., Given J.A. Physical properties of a new fractal model of percolation clusters // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52, N 21. P. 1853–1856.
7. Hoshen J., Kopelman R. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm // Phys. Rev. B. 1976. V. 14, N 8. P. 3438–3445.
8. Lebovka N.I. Percolation in models of thin film depositions // Phys. Rev. E-Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top. 2002. V. 66, N 6. P. 4.
9. Быков А.А. Фрактальная размерность границ кластеров в пористых поликристаллических ВТСП-материалах // ФТТ. 2012. Т. 54, № 10. С. 1825–1828.
10. Бузмакова М.М. Перколяция сфер в континууме // Известия Саратовского университета Сер. Математика. Механика. Информатика. 2012. Т. 12, № 2. С. 48–56.
11. Федосеев В.Б. Термодинамический анализ фрактальной размерности дефектов кристаллической структуры // Нелинейный мир. 2009. Т. 7, № 10. С. 782–786.
12. Федосеев В.Б., Шишулин А.В. О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы // ЖТФ. 2021. Т. 91, № 1. С. 39–44.