

ФИЗИКА

Научная статья
УДК 541.64: 546.26

Зависимость порога перколяции углеродных нанотрубок от степени их дисперсности в полимерной матрице нанокомпозитов

Илья Игоревич Долбин¹, Игорь Викторович Долбин²

¹Российский государственный университет туризма и сервиса, Московская область, дп. Черкизово, Россия

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, Россия

¹ilua.06@list.ru

²i_dolbin@mail.ru

Аннотация. Показано, что порог перколяции, уровень анизотропии и степень дисперсности углеродных нанотрубок не являются для последних независимыми характеристиками. Таковыми показателями являются структура агрегатов и содержание нанонаполнителя. Значение фрактальной размерности структуры позволяет прогнозировать свойства полимерных нанокомпозитов.

Ключевые слова: нанокомпозит, полиэтилен, углеродные нанотрубки, дисперсность, порог перколяции

Для цитирования: Долбин И.И., Долбин И.В. Зависимость порога перколяции углеродных нанотрубок от степени их дисперсности в полимерной матрице нанокомпозитов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, № 2. С. 11–15.

PHYSICS

Original article

Dependence of the percolation threshold of carbon nanotubes on the degree of their dispersion in the polymer matrix of nanocomposites

Ilya I. Dolbin¹, Igor V. Dolbin²

¹Russian State University of Tourism and Service, Moscow Region, dp. Cherkizovo, Russia

²Kabardino-Balkarian State University, Kabardino-Balkarian Republik, Nal'chik, Russia

¹ilua.06@list.ru

²i_dolbin@mail.ru

Abstract. It has been shown that the percolation threshold, anisotropy level, and degree of dispersion of carbon nanotubes are not independent characteristics. Such indicators are the structure of aggregates and the content of nanofiller. The value of the fractal dimension of the structure allows us to predict the properties of polymer nanocomposites.

Key words: nanocomposite, polyethylene, carbon nanotubes, dispersion, percolation threshold

For citation: Dolbin I.I., Dolbin I.V. Dependence of the percolation threshold of carbon nanotubes on the degree of their dispersion in the polymer matrix of nanocomposites. *Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University*. 2026;16(2):11–15. (In Russ.).

Введение

Как хорошо известно, дисперсность нанонаполнителя играет определяющую роль в формировании свойств полимерных нанокомпозитов [1]. В частности, этот показатель влияет на структуру нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозитов, контролируя его порог перколяции, т. е. содержание нанонаполнителя, при котором он формирует непрерывный перколяционный кластер (каркас) [2]. Авторы [2] показали, что величина порога перколяции углеродных нанотрубок (УНТ) ϕ_c зависит как от степени дисперсности, так и от уровня анизотропии этого нанонаполнителя. В указанной модели предполагается два разных уравнения для определения степени дисперсности УНТ в зависимости от типа их структурного состояния (в форме агрегатов УНТ или отдельных нанотрубок), которые включают около 10 параметров, необходимых для расчетов. Кроме того, авторы [2] ошибочно предположили, что степень дисперсности и уровень анизотропии УНТ являются независимыми параметрами. Поэтому целью настоящей работы является разработка простой количественной модели для получения соотношения между порогом перколяции и степенью дисперсности УНТ, а также описания механических свойств нанокомпозитов на основе полимера и УНТ с использованием указанного соотношения.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) со средне-весовой молекулярной массой ~ 14 кг/моль. В качестве нанонаполнителя применялись однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) с наружным диаметром 0,8–2,0 нм производства фирмы Carbon Nanotechnologies Inc. (Китай). Додекилсульфат натрия (ДСН) использовался в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) [3].

Дисперсия ОУНТ в водном растворе приготовлена с помощью ДСН согласно следующей методике. Водный раствор объемом 20 мл, содержащий 0,22 г ОУНТ и 0,5 масс. % ДСН, обрабатывался ультразвуком в течение 15 мин, а затем в центрифуге при 3000 об/мин в течение 20 мин. После такой обработки примерно 90 % ОУНТ переходило в суспензию на основе водного раствора [3].

Водная суспензия с содержанием ОУНТ 0,20 масс. % распылялась на поверхности углеродных нанотрубок при встряхивании, чтобы гарантировать однородную адсорбцию раствора ОУНТ. Затем порошок ПЭВП с адсорбированными ОУНТ сушился в вакуумной печи при температуре 363 К в течение часа. Образцы для испытаний получены методом экструзии на двухшнековом экструдере DACA Microcompounder при температуре в барабане экструдера 433 К в течение 20 мин при скорости сонаправленного вращения шнеков 50 об/мин. При сохранении постоянного крутящего момента в течение 5 мин процесс смешивания прекращался [3].

Измерения механических свойств выполнены на приборе для растяжения марки DXL-2000 производства Shanghai (Китай). Использованы образцы в форме листов толщиной ~ 1 мм. Результат получен усреднением данных для пяти образцов [3].

Результаты и обсуждение

Для получения соотношения между порогом перколяции ϕ_c и степенью дисперсности η_d УНТ в полимерной матрице нанокомпозита необходимы методики определения этих параметров [4-6]. Величину ϕ_c для анизотропных нанонаполнителей, к которым относятся и УНТ, можно определить согласно следующей формуле [7]:

$$\phi_c = \frac{3\phi_c^{c\phi}}{2\alpha}, \quad (1)$$

где $\phi_c^{c\phi}$ – порог перколяции для взаимопроникающих случайно упакованных сфер, α – уровень анизотропии нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита.

Величину α можно определить, используя следующее простое уравнение [8]:

$$\alpha = 17D_f^2, \quad (2)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегатов частиц нанонаполнителя, физически строго характеризующая эту структуру.

Полагая величину $\Phi_c^{cf} = \text{const} = 0,34 \pm 0,02$ [9], из формулы (1) можно получить простое уравнение:

$$\Phi_c = \frac{0,03}{D_f^2}. \quad (3)$$

В свою очередь, размерность D_f может быть определена с помощью следующего соотношения [10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17 D_f^2 \Phi_n, \quad (4)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято определять как степень усиления нанокомпозита), Φ_n – относительное объемное содержание нанонаполнителя, определяемое следующим образом [11]:

$$\Phi_n = \left[1 + \left(\frac{\rho_n}{\rho_m} \right) \left(\frac{100 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где ρ_n и ρ_m – плотность нанонаполнителя и матричного полимера, соответственно (отношение (ρ_n/ρ_m) принято равным 2,0 [11]), W_n – массовое содержание нанонаполнителя, масс. %.

И наконец, степень дисперсности η_d нанонаполнителя можно рассчитать согласно уравнению [12]:

$$\eta_d = \frac{D_f}{\Phi_n^{1/2}}. \quad (6)$$

Совместное рассмотрение уравнений (1)–(6) демонстрирует, что характеристики нанонаполнителя Φ_c , α и η_d не являются независимыми, а определяются параметрами D_f и Φ_n , которые и служат независимыми характеристиками полимерного нанокомпозита.

Сочетание уравнений (3) и (6) позволяет получить следующее простое аналитическое соотношение между порогом перколяции Φ_c УНТ в полимерной матрице нанокомпозита и степенью их дисперсности η_d :

$$\Phi_c = \frac{0,03}{\eta_d^2 \Phi_n}, \quad (7)$$

из которого следует очень сильная (квадратичная) зависимость Φ_c от η_d , превышающая по силе зависимость от Φ_n (только в первой степени).

Зависимость степени усиления E_n/E_m от уровня анизотропии нанонаполнителя α дает простое соотношение [13]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha \Phi_n. \quad (8)$$

Сочетание уравнений (1) и (8) позволяет получить зависимость величины E_n/E_m от двух характеристик нанонаполнителя, а именно: его содержания Φ_n и порога перколяции Φ_c (при условии $\Phi_c^{cf} = 0,34 \pm 0,02$):

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,51 \left(\frac{\Phi_n}{\Phi_c} \right). \quad (9)$$

Это уравнение наглядно демонстрирует преимущество изначально сильно анизотропных нанонаполнителей, к которым относятся углеродные нанотрубки и графен, по сравнению с дисперсными микрочастицами. Так, величина Φ_c для углеродной сажи варьируется в пределах 0,015–0,075, а для металлических порошков она достигает 0,30 и выше [2]. В случае УНТ, теоретически полученный интервал Φ_c , согласно уравнению (3), составляет (при $D_f = 1-3$) 0,0033–0,030, что хорошо согласуется с определенным для УНТ экспериментально диапазоном $\Phi_c = 0,002-0,020$ [2].

На рисунке 1 сравниваются теоретическая (согласно уравнению (9)) и экспериментальная зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя Φ_n для рассматриваемых нанокомпозитов ПЭВП/ОУНТ. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет менее 4 %, что сопоставимо с экспериментальной погрешностью определения степени усиления E_n/E_m), подтверждающее корректность предложенной трактовки.

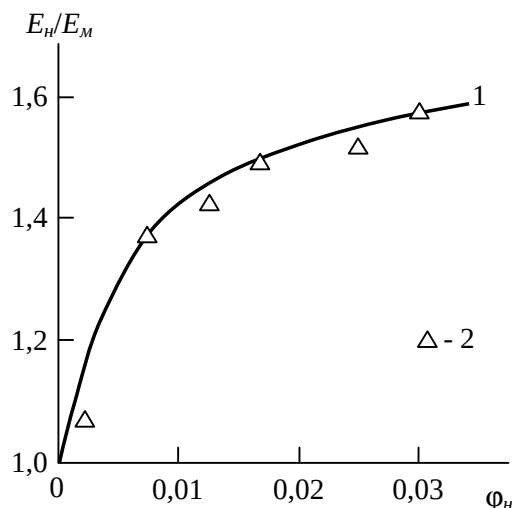


Рисунок 1 – Сравнение рассчитанной теоретически согласно уравнению (9) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПЭВП/ОУНТ

В заключение следует отметить два аспекта. Во-первых, из уравнения (7) следует, что при $\eta_d=0$ ϕ_c стремится к бесконечности, т. е. для формирования перколяционного кластера наночастиц требуется конечная степень дисперсии нанонаполнителя. Величина $\eta_d=0$ (согласно уравнению (6)) реализуется при $D_f=0$, т. е. для геометрической точки. Во-вторых, величину η_d можно определить альтернативным способом [12]:

$$\eta_d = \frac{\phi_n + \phi_{mf}}{\phi_n}, \quad (10)$$

где ϕ_{mf} – относительное объемное содержание межфазных областей в нанокompозите.

Из уравнения (10) следует существенная роль межфазных областей в определении величины ϕ_c , особенно с учетом того факта, что в случае нанокompозитов часто выполняется условие $\phi_{mf} \gg \phi_n$ [10].

Выводы

Следовательно, изложенные выше результаты продемонстрировали, что порог перколяции, уровень анизотропии и степень дисперсности углеродных нанотрубок не являются для них независимыми характеристиками. Такими показателями служат структура агрегатов и содержание этого нанонаполнителя. Повышение дисперсности нанонаполнителя (в рассматриваемом случае углеродных нанотрубок) приводит к снижению его порога перколяции и соответствующему улучшению механических характеристик нанокompозитов на основе полимер/углеродных нанотрубок. Для достижения порога перколяции, т.е. формирования перколяционного кластера, необходима конечная (отличная от нуля) степень дисперсности нанонаполнителя. Знание указанной степени (или фрактальной размерности структуры) нанонаполнителя позволяет прогнозировать свойства полимерных нанокompозитов.

Библиография

1. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: A review // Sci. Advanced Mater. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.
2. By J.L., Ma P.C., Chow W.S., To C.K., Tang B.Z., Kim J.-K. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17, N 11. P. 3207–3215.
3. Zhang Q., Pastogi S., Chen D., Lippits D., Lemstra P.J. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique // Carbon. 2006. V. 44, N 4. P. 778–785.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В., Карнет Ю.Н., Власов А.Н., Долбин И.И. Моделирование углеродных нанотрубок (нановолокон) как макромолекулярных клубков – модель свободносочлененной цепи // Механика композиционных материалов и конструкций. 2025. Т. 31, № 1. С. 74–81.

5. Долбин И.И., Кумышева Ю.А., Казанчева Л.А., Долбин И.В., Давыдова В.В. Пропорциональность содержания нанонаполнителя и межфазных областей в полимерных наноккомпозитах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2025. Т. 15, № 3. С. 34–39.
6. Долбин И.И., Долбин И.В., Давыдова В.В., Чавдарь У.Д. Моделирование степени усиления дисперсно-наполненных композитов полиэтилен/гидроксипатит в рамках фрактального анализа // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, N 1. С. 10–14.
7. Kim H., Macosco C.W. Processing-property relationship of polycarbonate/grapheme composites // Polymer. 2009. V. 50, N 13. P. 3797–3809.
8. Козлов Г.В., Долбин И.В. Моделирование степени усиления наноккомпозитов эластомер/2D-нанонаполнитель // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2022. Т. 65, № 1. С. 38–43.
9. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
10. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия наноккомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник +, 2020. 292 с.
11. Jeong W., Kessler M.P. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // Chem. Mater. 2008. V. 20, N 22. P. 7060–7068.
12. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Взаимосвязь свойств и степени дисперсии нанонаполнителя для наноккомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // Наноиндустрия. 2024. Т. 17, № 1. С. 74–79.
13. Schaefer D., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.

References

1. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: A review. *Sci. Advanced Mater.* 2011;3(1):1–25.
2. By J.L., Ma P.C., Chow W.S., To C.K., Tang B.Z., Kim J.-K. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* 2007;17(11):3207–3215.
3. Zhang Q., Pastogi S., Chen D., Lippits D., Lemstra P.J. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique. *Carbon*. 2006;44(4):778–785.
4. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Karnet Yu.N., Vlasov A.N., Dolbin I.I. Modeling of carbon nanotubes (nanofibers) as macromolecular balls – a model of a freely jointed chain. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktivnykh sistem = Mechanics of composite materials and structures*. 2025;31(1):74–81. (In Russ.).
5. Dolbin I.I., Kumysheva Yu.A., Kazancheva L.A., Dolbin I.V., Davydova V.V. Proportionality of the content of nanofiller and interfacial regions in polymer nanocomposites. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo Gosudarstvennogo Universiteta = Proceedings the Kabardino-Balkarian State University*. 2025;15(3):34–39. (In Russ.).
6. Dolbin I.I., Dolbin I.V., Davydova V.V., Chavdar U.D. Modeling the degree of reinforcement of dispersed-filled polyethylene/hydroxyapatite composites within the framework of fractal analysis. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo Gosudarstvennogo Universiteta = Proceedings the Kabardino-Balkarian State University*. 2026;16(1):10–14. (In Russ.).
7. Kim H., Macosco C.W. Processing-property relationship of polycarbonate/grapheme composites. *Polymer*. 2009;50(13):3797–3809.
8. Kozlov G.V., Dolbin I.V. Modeling the degree of reinforcement of elastomer/2D nanofiller nanocomposites. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech*. 2022;65(1):38–43. (In Russ.).
9. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Babin L.O., Solomatov V.I. Synergetics of composite materials. Liptsk: NPO ORIUS; 1994. 154 p. (In Russ.).
10. Atlukhanova L.B., Kozlov G.V. Physicochemistry of polymer-carbon nanotube nanocomposites. Moscow: Sputnik +; 2020. 292 p. (In Russ.).
11. Jeong W., Kessler M.P. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites. *Chem. Mater.* 2008;20(22):7060–7068.
12. Atlukhanova L.B., Dolbin I.V. The interconnection of properties and dispersion degree of nanofiller for nanocomposites polymer/carbon nanotube. *Nanoindustriya = Nanoindustry*. 2024;17(1):74–79. (In Russ.).
13. Schaefer D., Justice R.S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007;40(24):8501–8517.