УДК 531,537.31

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ СТРУКТУРЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2020 г. В. П. Матвеенко^{*a*,*}, М. А. Ташкинов^{*b*,**}

^а Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия ^b Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия *e-mail: mvp@icmm.ru **e-mail: m.tashkinov@pstu.ru

> Поступила в редакцию 03.02.2020 г. После доработки 15.02.2020 г. Принята к публикации 25.02.2020 г.

Исследуется влияние особенностей морфологии нанокомпозитов на основе полимерной матрицы и оксида графена на эффективные упругие и электропроводящие свойства. Используется концепция представительного объема, геометрия которого моделируется в явном виде с использованием заданных параметров. Предложен метод анализа удельной проводимости представительного объема на основе теории графов с учетом квантового эффекта туннелирования. Получены результаты оценки влияния ориентации и объемной доли включений на численные значения эффективных механических свойств и электропроводности.

Ключевые слова: нанокомпозиты, эффективные свойства, оксид графена, моделирование, морфология

DOI: 10.31857/S0572329920030101

1. Введение. В настоящее время активно развивается направление исследований, связанное с созданием полимерных нанокомпозитов с углеродными включениями. Одним из наиболее перспективных материалов для использования в качестве углеродного наполнителя является графен, аллотроп углерода. Он представляет собой плоский монослой из sp^2 -гибридных атомов углерода, расположенных в двухмерной (2-D) решетке. Этот материал обладает сочетанием превосходных механических свойств, имеет высокую тепло- и электропроводность, а также хорошую оптическую прозрачность [1-5]. Эти выдающиеся свойства в сочетании с большой площадью поверхности позволяют графену и его производным выступать в роли ключевого компонента наномодифицированных полимерных композитов. По сравнению с известными углеродными наполнителями, такими как углеродная сажа, расширенный графит и одностенные углеродные нанотрубки, графен демонстрирует ряд преимуществ, например, по весу и эластичности [6], и способен существенно улучшить исходные механические свойства полимерной матрицы [5]. Добавление электропроводящих наночастиц в непроводящую матрицу позволяет также существенно повысить электропроводность в нанокомпозитах. Такие проводящие материалы имеют множество применений, включая проводящие клеи, защиту от удара молнии, электромагнитное экранирование, антистатические компоненты и датчики деформации [3].

Для практических приложений были разработаны различные методы изготовления графена [7–9]. На сегодняшний день композиты на основе графена успешно изготавливаются на основе различных неорганических и органических материалов и интенсивно исследуются в таких областях применения, как аккумуляторы [10], суперконденсаторы [11], топливные элементы [12] и сенсоры [13].

Помимо чистого графена, известны также и другие его формы, такие как оксид графена, функционализированный оксид графена и фторид графена [9, 14]. В частности, были достигнуты успехи в производстве нанокомпозитов, армированных оксидом графена. Благодаря низкой стоимости и высоким характеристикам, оксид графена, а также его модификации, показали большой потенциал в качестве наполнителей для полимерных композитов в различных областях применения, несмотря на то что они обладают худшими физическими свойствами, чем идеальный однослойный графен. Так, модуль упругости в плоскости и прочность на разрыв бездефектного графена составляют ~1000 и ~130 ГПа соответственно. Несмотря на некоторые структурные искажения, измеренный модуль упругости частиц оксида графена достигает 250 ГПа [15].

Для проектирования и анализа нанокомпозитов, армированных графеном и его производными, могут использоваться численные инструменты, такие как молекулярная динамика и моделирование методом конечных элементов. Первый подход позволяет детально изучить механическое поведение компонент на наноуровне, что важно для исследования процессов на границе раздела наполнитель/матрица. Второй дает возможность проводить макромасштабные исследования в рамках определяющих соотношений механики сплошной среды, при этом предполагается линейная упругость фаз, а передача напряжений считается непрерывной между фазами [14].

Несмотря на большое количество экспериментальных работ, подтверждающих главенствующую роль микроструктуры наномодифицированных композитов в определении их эффективных свойств, существует необходимость в создании моделей, позволяющих решать задачи и проводить исследования зависимости механических и физических свойств наномодифицированных композитов от характера распределения частиц в однородной среде (полимерной матрице). Наличие таких моделей становится особенно важным для подбора оптимальных параметров распределения частиц при создании новых материалов с заранее заданными свойствами, когда реализация обширной экспериментальной программы по определению свойств невозможна.

Целью данной работы является разработка подхода к исследованию влияния параметров морфологии структуры, таких как объемная доля и разброс ориентации частиц оксида графена, на механические и электропроводящие свойства наномодифицированных полимерных матриц с использованием моделей, в явном виде учитывающих распределение и геометрию частиц.

2. Постановка задачи и моделирование морфологии. Электропроводность изолирующей среды, содержащей проводящие включения, может быть описана в рамках теории перколяции. При случайном распределении частиц наполнителя, проводящая сеть будет сформирована при достижении определенной концентрации включений в изолирующей матрице. Ниже данного порога наполнения среды включения считаются изолированными друг от друга в матрице. Эта величина концентрации проводящих включений известна как порог перколяции. Когда доля наполнителя достигает этого порога, проводимость всего композита резко возрастает и график проводимости по отношению к нагрузке принимает характерную S-образную форму [3]. Учитывая, что сопротивление полимерной матрицы намного выше, чем сопротивление частиц оксида графена, именно благодаря характеру распределения наночастиц в полимерной матрице возникает перколяция, т.е., в данном случае, проводящая сеть, обеспечивающая протекание тока через среду.

Исходя из конфигураций микроструктуры нанокомпозита, возможны несколько сценариев реализации эффективных электропроводящих свойств. При отсутствии пу-

ти, сформированного за счет контактирующих между собой проводящих частиц, композит остается изолирующим. С другой стороны, если частицы наполнителя образуют соединенную сеть, электроны могут двигаться по этой сети, и, следовательно, композит становится проводящим. Существует также промежуточное состояние, когда частицы наполнителя не находятся в прямом контакте, а связаны посредством туннелирования электронов через границу между парами частиц, образованную матрицей. Проводимость в этом случае ниже, чем при образовании прямой контактирующей сети. Такая проводимость туннелирования представляет собой квантовое явление и подробно описана в работах [16, 17]. Толщина полимерной матрицы между частицами, обеспечивающая данный эффект, зависит от физических свойств компонент и представляет собой величину порядка нескольких нанометров.

Моделирование и эксперименты показали, что частицы с большими соотношениями размеров сторон приводят к снижению пороговых значений перколяции. Таким образом, оксид графена является одним из наиболее подходящих наполнителей для улучшения свойств проводимости полимеров. Как известно, при производстве наномодифицированных полимеров могут применяться различные техники [9], направленные на реализацию необходимых параметров распределения наномасштабных включений в матрице. Таким образом, задача поиска оптимальных параметров распределения может быть эффективно решена при помощи моделирования.

Как правило, наночастицы оксида графена распределяются в матрице неравномерно, образуя агломерации и отдельно расположенные включения [18]. Объемная доля содержания частиц в агломерациях выше, чем в среднем в материале. Показано, что именно агломерации, взаимодействуя между собой, становятся определяющим фактором в реализации улучшенных физических и механических свойств наномодифицированных композитов. Например, отдельные наночастицы практически не участвуют в образовании проводящих перколяционных связей, в то время как перколяционный порог преодолевается в агломерациях и далее во всем материале, если эти агломерации находятся в контакте между собой. В данной работе исследованы представительные объемы агломераций наночастиц в полимерной матрице.

Были созданы геометрические структуры, в которых распределение углов ориентации включений было задано по равномерному закону в различных интервалах. В частности, были исследованы представительные объемы полимерной матрицы (куб) с частицами в виде оксида графена (цилиндры с малой высотой). Положение центров включений выбиралось случайным образом, а углы их ориентации являлись реализацией случайной величины заданного закона распределения. На включения накладывалось условие непересечения. Для этого реализован алгоритм последовательной генерации включений, в котором для каждого нового включения проверяется факт пересечения со всеми существующими включениями. В случае пересечения, радиус цилиндра уменьшался на величину не менее ¼ исходного радиуса. Если при уменьшении радиуса устранить пересечение не удавалось, включение отбрасывалось и генерировалось новое. Такой алгоритм позволяет создавать плотные структуры, соответствующие реальному разбросу размеров частиц оксида графена, зафиксированному в экспериментальных исследованиях микроструктуры материалов [9].

В качестве параметров геометрических моделей представительных объемов использовались характерный размер частицы оксида графена (~1 мкм) и ее толщина (~1.3 нм) [3], закон распределения углов ориентации включений (цилиндров), общее число и объемная доля включений. Размер представительного объема определялся исходя из заданных параметров.

3. Методы моделирования упругих свойств и проводимости. Для исследования механического поведения и эффективных упругих свойств представительных объемов использовался метод конечных элементов. Верификация результатов выполнена на основе многоточечного стохастического подхода [19]. Для расчетов использовался конечно-элементный пакет ABAQUS.

Для анализа электропроводности представительного объема был предложен подход на основе комбинации методов аналитической геометрии и теории графов. Важной особенностью подхода является возможность в явном виде исследовать взаимосвязь отдельных включений при формировании проводящих перколяционных цепей. В рамках моделирования, под перколяцией понимается протекание тока от одной грани представительного объема до противоположной. Разработанная модель позволяет выполнить анализ представительного объема нанокомпозита в виде электрической цепи. Взаимодействие частиц при этом осуществляется либо напрямую (прямой контакт), либо через полимерную матрицу за счет эффекта туннелирования.

Величина сопротивления туннелирования между двумя соседними частицами оксида графена может быть определена по формуле Симмонса [20]:

$$R_{tunnel} = \frac{h^2}{e^2 \sqrt{2m_e \Delta E}} \exp\left[\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m_e \Delta E}\right]$$
(3.1)

где h – постоянная Планка, e – заряд электрона, m_e – масса электрона, d – расстояние между соседними частицами, ΔE – разница работы выхода (высота барьера) между наночастицей и полимерной матрицей. Под работой выхода в данном случае понимается энергия, которую необходимо сообщить электрону для его удаления из объема твердого тела.

Для построения проводящей цепи решается геометрическая задача по определению наиболее близко расположенных друг к другу частиц оксида графена. Включения, которые находятся друг от друга дальше, чем расстояние, необходимое для туннелирования, исключаются из цепи. Отобранные таким образом включения обеспечивают перколяционную связь, и отображаются в виде графа, каждое ребро которого связывает две частицы и представляет из себя резистор электрической цепи. Такой резистор обладает сопротивлением, равным сумме сопротивления туннелирования, соответствующего дистанции между двумя конкретными частицами, и сопротивления одной из частиц:

$$R = R_{GO} + R_{tunnel} \tag{3.2}$$

где удельное сопротивление частицы оксида графена определяется по стандартной формуле $R_{GO} = (\rho_{graphene} L/S)^{-1}$, L – длина проводящего элемента, S – площадь сечения.

Созданный таким образом граф отображает электрическую цепь, связывающую одну грань представительного объема с другой, и состоящую из комбинации последовательных и параллельных соединений резисторов в виде частиц оксида графена и соответствующих значений сопротивления туннелирования. Применяя к графу закон Ома и правила анализа электрических цепей, может быть получено удельное сопротивление (и обратная величина – удельная электропроводность) представительного объема. Геометрическое расположение включений при формировании такой цепи играет роль на шаге определения дистанции туннелирования. Таким образом, подход позволяет в явном виде исследовать влияние геометрических параметров на проводящие свойства представительных объемов.

4. Анализ результатов и примеры. Геометрические модели представительных объемов структур получены с помощью двух подходов: с постоянным и с уменьшающимся радиусом цилиндров. Примеры таких структур представлены на рис. 1 для разных пределов равномерного распределения углов ориентации частиц.

Механические свойства компонент были заданы в соответствии с результатами, полученными в работе [9]. На представительные объемы были наложены граничные



Рис. 1

условия в виде растягивающей нагрузки по одной из осей с величиной 0.03 мкм. На рис. 2 представлены плотности распределения вероятности максимальных главных напряжений в полимерной матрице, как отдельном компоненте представительного объема, с различными геометрическими параметрами. Видно, что при одной и той же объемной доле и одинаковым размером частиц, изменение угла ориентации включений способно достаточно явно изменить картину распределения напряжений в матрице. Отсюда следует, что эффективные свойства представительного объема также будут зависеть от ориентации включений. В табл. 1 представлены значения эффективных упругих модулей представительного объема для пяти типов структур, отличающихся пределами равномерного распределения углов ориентации включений — a: $0-1^{\circ}$, b: $0-15^{\circ}$, c: $0-30^{\circ}$, d: $0-45^{\circ}$, e: $0-90^{\circ}$. Полученные методом конечных элементов результаты расчета эффективных свойств сравниваются с широко применяемым методом Мори—Танака [21], который, однако, не позволяет учесть пространственную ориентацию включений.

Как видно, в исследованных моделях значения модулей упругости по трем осям изменяются в пределах 7–9%, в то время как отличие от метода Мори–Танака достигает 12–14%. Следовательно, ориентация включений может оказать влияние на конечные упругие свойства, и для получения их уточненных значений необходимо использовать модели, позволяющие в явном виде использовать данные о микроструктуре в качестве входных данных. Помимо прямого моделирования методом конечных элементов, могут также быть использованы стохастические модели, в которых информация о микроструктуре формализуется в виде многоточечных статистических функций [19].

Для анализа электропроводности представительного объема, в формуле (3.1) работа выхода для графена принималась равной 4.5 эВ [18], для полимерной матрицы 4.33 эВ [16]. Проводимость частицы оксида графена соответствовала 200 См/м [3]. График проводимости туннелирования, величины σ [См/м], обратной сопротивлению тунне-

	Е1, ГПа	Е2, ГПа	ЕЗ, ГПа	G12, ГПа	G23, ГПа	G13, ГПа
Структура а	5.86	5.87	5.22	2.15	1.73	1.73
Структура b	5.84	5.83	5.20	2.13	1.77	1.77
Структура с	5.69	5.68	5.10	2.10	1.85	1.85
Структура d	5.52	5.41	5.23	2.00	1.94	1.96
Структура е	5.50	5.38	5.45	1.93	1.93	1.97
Метод Мори-Танака	5.14	5.77	5.77	2.11	1.71	1.71

Таблица 1



Рис. 2



Рис. 3

лирования (3.1), в зависимости от расстояния *d* [м] между включениями представлен на рис. 3.

Как видно, эффект туннелирования нивелируется при расстоянии между включениями >1.5 нм. Эта величина использовалась при построении графа как порог принятия тех или иных пар включений в перколяционную сеть. С использованием данной предельной величины расстояния туннелирования, значение перколяционного порога, полученного для исследуемых геометрических моделей, составило 0.11% объемной доли включений для структур с любыми параметрами ориентации включений, что соответствует экспериментальным результатам, представленным в работах [1–3, 8].





На рис. 4 изображены представительные объемы агломераций частиц оксида графена с объемной долей 0.12% и различной ориентацией включений, в которых присутствуют проводящие пути, образованные прямым контактом включений, либо их взаимодействием посредством эффекта туннелирования. Темным выделены включения, участвующие в проводящих цепях. Плоскости соответствуют границам, между которыми измеряется проводимость.

Проводящие цепи в представительных объемах были формализованы в виде графа проводимости. Для примера, рассмотрен представительный объем, отображенный на рис. 4a, общее количество включений в котором равно 110. На рис. 5a представлен граф, на котором в виде пронумерованных вершин отображены все включения в представительном объеме; ребрами связаны включения, которые находятся между собой на расстоянии меньшем указанного выше предела туннелирования; пунктиром выделены ребра графа, отражающие участки цепи, по которым непосредственно происходит протекание тока от одной грани к другой. Плоскости, между которыми происходит замер, имеют порядковый номер 1 и 112. На графе, представленном на рис. 5b, изображены только те включения, которые участвуют в проводящей цепи, при этом стрелками указано направление протекания тока от одной плоскости к другой.

Графы, подобные изображенному на рис. 5b, могут рассматриваться как электрическая цепь, в которой вершины и ребра являются резисторами с удельной проводимостью частиц графена и туннелирования, соответственно. Анализируя данную цепь, можно получить общее эффективное удельное сопротивление. Для некоторых изученных частных случаев соответствующие результаты представлены в табл. 2 и 3.

В частности, в табл. 2 представлено значение удельной проводимости (См/м) представительных объемов с одинаковой объемной долей и разными пределами равномерного распределения углов ориентации частиц. Для исключения статистической по-

Таблица 2

Объемная доля оксида графе- на/разброс ориентации углов	0-15°	0-30°	0-45°
0.12%	0.00561~0.00796	0.00252~0.00427	0.00224~0.00393

Таблица 3

Разброс ориентации углов/объемная доля оксида графена	0.12%	0.14%	0.20%
0-15°	~0.00485	~0.00803	~0.00971





грешности было проанализировано несколько реализаций структуры в каждом случае, и получены верхние и нижние интервалы искомых значений. Как видно, наибольшая проводимость достигается при ориентировании цилиндров по оси, соединяющей две плоскости (соответствует углам ориентации 0–15°, рис. 4с). При хаотичном расположении включений проводимость снижается (рис. 4а и 4b).

Сравнение различных структур с оптимальной ориентацией (0–15°) включений и разной объемной долей (табл. 3) показывает, что значение эффективной удельной проводимости ожидаемо повышается при увеличении объемной доли за счет образования большего количества проводящих перколяционных связей.

Таким образом, результаты моделирования показывают, что ориентация включений оказывает влияние на эффективные механические и, в большей степени, на электропроводящие свойства наномодифицированной полимерной матрицы, что может быть учтено в производственном процессе для получения оптимальных характеристик нанокомпозитов.

5. Заключение. В данной работе исследовано влияние размеров и ориентации включений в виде частиц оксида графена на эффективные механические и электропроводящие свойства нанокомпозитов, образованных распределением частиц оксида графена в полимерной матрице. Предложен метод исследования удельной проводимости нанокомпозита на основе геометрического анализа морфологии его представительного объема и последующей формализацией информации о ней с использованием инструментариев теории графов. С использованием двух подходов получены геометрические модели представительных объемов наномодифцированной полимерной матрицы с различной объемной долей, размерами и ориентацией включений. Получены численные результаты для эффективных свойств представительных объемов в зависимости от морфологических параметров внутренней структуры.

Практическое применение разработанных подходов может быть использовано при создании материалов для различных приложений, требующих реализации конкретных свойств в нанокомпозите. Например, графен и его производные могут быть включены в изоляционную полимерную матрицу для изготовления датчиков деформаций. При воздействии внешнего давления изменяется проводящая сеть, состоящая из внутренних проводящих элементов, что приводит к изменению сопротивления. Такой пьезорезистивный эффект может обеспечить простую и прямую зависимость между приложенной нагрузкой и сопротивлением материала. Для подобных пьезоматериалов существует широкий спектр применений, включая смарт-конструкции, неразрушающий контроль и другие [9, 22].

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-51-10003 (совместно с КО) и научного проекта № 19-41-590023 р_а (совместно с Пермским краем).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Potts J.R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites // Polymer. 2011. V. 52. № 1. P. 5–25.
- 2. Stankovich S. et al. Graphene-based composite materials // Nature. 2006. V. 442. № 7100. P. 282–286.
- 3. *Marsden A.J. et al.* Electrical percolation in graphene-polymer composites // 2D Mater. 2018. V. 5. № 3.
- 4. *Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J.* Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 75–127.
- 5. *Kumar A., Sharma K., Dixit A.R.* A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 8. P. 5992–6026.
- 6. *Tang L.-C. et al.* The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites // Carbon. 2013. V. 60. P. 16–27.
- 7. *Mensah B. et al.* Graphene-reinforced elastomeric nanocomposites: A review // Polym. Test. 2018. V. 68. № April. P. 160–184.
- 8. *Eletskii A.V. et al.* Graphene: fabrication methods and thermophysical properties // Uspekhi Fiz. Nauk. 2011. V. 181. № 3. P. 233.
- 9. *Tang L., Zhao L., Guan L.* Graphene/Polymer Composite Materials: Processing, Properties and Applications // Advanced Composite Materials: Properties and Applications. Warsaw, Poland: De Gruyter Open, 2017. P. 349–419.
- 10. Zhou G. et al. A Graphene-Pure-Sulfur Sandwich Structure for Ultrafast, Long-Life Lithium-Sulfur Batteries // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 4. P. 625–631.
- 11. *El-Kady M.F., Kaner R.B.* Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 1. P. 1475.
- 12. *Mahmood N. et al.* Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 1. P. 15–32.
- 13. Venkatesan B.M. et al. Stacked Graphene-Al 2 O 3 Nanopore Sensors for Sensitive Detection of DNA and DNA–Protein Complexes // ACS Nano. 2012. V. 6. № 1. P. 441–450.
- 14. *Bayrak O. et al.* Effect of morphological state of graphene on mechanical properties of nanocomposites // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. № 8. P. 4037–4046.
- 15. Gómez-Navarro C., Burghard M., Kern K. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets // Nano Lett. 2008. V. 8. № 7. P. 2045–2049.
- 16. *Bao W.S. et al.* Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 9. P. 093726.
- Oskouyi A., Sundararaj U., Mertiny P. Tunneling Conductivity and Piezoresistivity of Composites Containing Randomly Dispersed Conductive Nano-Platelets // Materials. 2014. V. 7. № 4. P. 2501–2521.
- 18. *Wang Y., Shan J.W., Weng G.J.* Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 6. P. 065101.

- Tashkinov M.A. Methods of Stochastic Mechanics for Characterization of Deformation in Randomly Reinforced Composite Materials // Mechanics of Advanced Materials / ed. Silberschmidt V.V., Matveenko V.P. Springer International Publishing, 2015. P. 43–78.
- 20. *Simmons J.G.* Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 6. P. 1793–1803.
- Mori D., Hirose K. Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 10. P. 4569–4574.
- 22. Matveenko V.P. et al. Simulation and optimization of dynamic characteristics of piezoelectric smart structures // Phys. Mesomech. 2012. V. 15. № 3–4. P. 190–199.