

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ РЕЗИСТОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ ПО ФРАКТАЛЬНЫМ ПАРАМЕТРАМ ИЗОБРАЖЕНИЯ МАКРОСТРУКТУРЫ

Н.Н. Минакова

В статье рассматривается необходимость изучения взаимодействия «структура–свойства» при конструировании резистивных полимерных композиционных материалов с заданными свойствами. В качестве объектов исследования рассматриваются наполненные техническим углеродом каучуки, применяемые при изготовлении электротехнических устройств (антистатические изделия, резисторы, экраны кабелей и т. д.). Предложен подход к оценке электропроводности наполненных полимеров с модифицированной поверхностью технического углерода, основанный на использовании известных моделей анализа изображений по значениям яркости. Выбраны модели, применяемые для анализа цветового пространства: модель YUV, используемая для выделения сигнала яркости; метод Отсу (Otsu's method) для вычисления порога бинаризации. Рассматриваются результаты фрактального анализа изображений макроструктуры наполненных полимеров с техническим углеродом, поверхность которого модифицирована с целью регулирования свойств. В качестве фрактальных параметров выделены размерности Хаусдорфа и Минковского. Оценивалась их связь с величиной удельного объемного электрического сопротивления материала. Установлено, что при прочих равных условиях размерность Хаусдорфа в большей степени реагирует на изменение характера модификации поверхности технического углерода по сравнению с размерностью Минковского. Экспериментально обоснована пригодность фрактального параметра (размерность Хаусдорфа) для оценки электропроводности наполненных полимеров с модифицированным наполнителем.

Ключевые слова: топология макроструктуры, изображение макроструктуры, резистивные полимерные композиционные материалы, технический углерод, фрактальный анализ, наполненные полимеры, электропроводящий компонент, размерность Хаусдорфа, размерность Минковского, объемное электрическое сопротивление.

Реализация перспективных конструктивных решений, технологических процессов во многом связана с необходимостью анализа и прогнозирования параметров резистивных композиционных материалов. Это требует понимания закономерностей изменений свойств, которые определяются особенностями структуры. Для управления свойствами необходимо сопоставлять структуры.

В этой связи актуальна разработка инструментария для изучения взаимодействия «структура–свойства» Инструментарий должен распознавать особенности характера распределения электропроводящего наполнителя в полимере [1–5].

Подходы к конструированию многокомпонентных материалов преобладающим образом ведутся по принципу «проб и ошибок» из-за отсутствия возможности получения адекватной математической модели для прогноза свойств, что требует временных, ресурсных и иных затрат. Поэтому разрабатываются различные способы анализа структуры, в т. ч. по электронно-микроскопическим снимкам многокомпонентного материала.

Для описания изображения структуры

композиционных материалов активно применяется фрактальный и текстурный подходы [6–9]. В работе [6] показана возможность использования таких подходов для оценки величины объемного электрического сопротивления наполненных техническим углеродом каучуков. Описана методика обработки изображений, включающая экспериментальный подбор порога отсечки для перевода в черно-белое изображение, размер области, в пределах которой рассчитывалось единичное значение признака. Такая подстройка параметров для обработки изображения усложняет применение.

Представляло интерес предложить подход, позволяющий автоматизировать подстройку параметров для анализа изображений макроструктуры. Для таких материалов применяют модель YUV и метод Отсу [10]. Выбранная комбинация позволяет анализировать яркость изображений и выполнять расчет по гистограмме градаций серого с автоматическим выбором порога бинаризации. Экспериментально подтверждено, что при изменении концентрации наполнителя такой подход работает [10]. Выявлена чувствитель-

ность размерности Минковского к составу материала с разной концентрацией наполнителя. Известно, что концентрация определяющим образом влияет на электрофизические и механические характеристики наполненных полимеров [4, 6].

Для наполненных техническим углеродом каучуков эффективен подход к регулированию свойств за счет модификации поверхности технического углерода [6]. При использовании в наполненных полимерах модифицированного технического углерода в условиях постоянной концентрации наполнителя взаимодействие «структура–свойства» имеет свои особенности по сравнению с закономерностями, формирующими электропроводность при изменении концентрации наполнителя. При регулировании концентрации наполнителя структуры существенно отличаются количеством цепочек электропроводящего наполнителя. При регулировании свойств модификацией поверхности наполнителя возрастает вклад физико-химических процессов.

Физико-химические процессы связаны в существенной степени со структурой поверхностного слоя, формирующегося за счет межфазных взаимодействий «наполнитель–матрица». Структура и свойства межфазного слоя определяются величиной адгезионного взаимодействия. В то же время изменение структуры и свойств полимера в объеме межфазного слоя изменяет адгезионное взаимодействие на поверхности контакта [11, 12]. Возрастает вклад таких показателей, как площадь взаимодействия, конформационный набор макромолекул у твердой поверхности, молекулярная подвижность, меняющаяся из-за адсорбционного взаимодействия и т. д. [11, 13, 14].

Можно полагать, что сформированные таким образом структурные особенности проявляются через широкий спектр градаций серого на изображении макроструктуры.

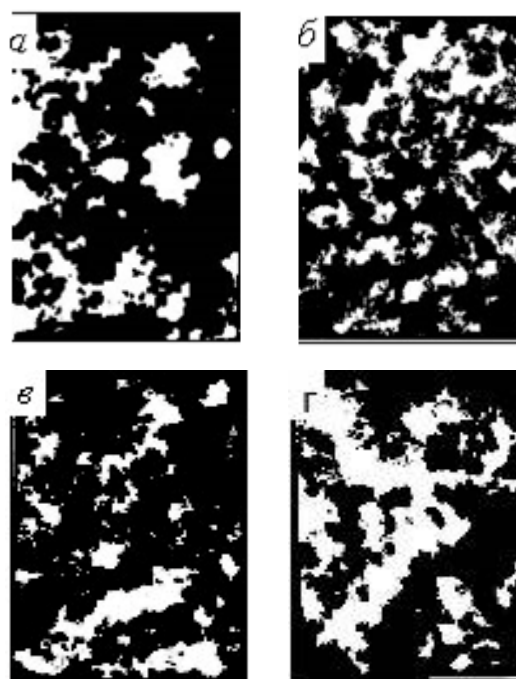
При выборе модели обработки изображения макроструктуры наполненных техническим углеродом каучуков с модифицированным наполнителем была выдвинута следующая гипотеза: результат сформированного межфазного слоя имеет на микрофотографиях отклик в виде градиентов яркости. Фрактальная размерность, как известно, указывает на различные уровни серого в ячейке на изображении [15].

Целью данной работы является выявление фрактальных параметров, способных реагировать на модификацию поверхности электропроводящего компонента в наполненных полимерах.

Применена модель YUV, используемая

для выделения информации о яркости на изображениях макроструктуры [16]. В ней значения яркостей пикселей изображения рассматриваются как случайные величины, их гистограмма – как оценка плотности распределения вероятностей. Для определения порога бинаризации выбран метод Отсу (*Otsu's method*) [17].

В рамках метода определяется порог, уменьшающий дисперсию внутри класса, которая рассчитывается как взвешенная сумма дисперсий двух классов бинаризации. Расчет порога выполняется по гистограмме изображения макроструктуры, что позволяет учесть весь спектр градаций серого. Значение порога бинаризации автоматически выбирается так, чтобы взвешенная сумма внутригрупповых дисперсий была минимальна [17]. Порог рассчитывается автоматически для каждого изображения отдельно.



а) исходный; б) обработка поверхности технического углерода путем нанесения полициклических ароматических углеводородов; в) обработка поверхности технического углерода путем нанесения полициклических ароматических углеводородов ацетонитрилом; г) обработка поверхности технического углерода путем нанесения полициклических ароматических углеводородов ацетоном

Рисунок 1 – Микрофотографии структуры наполненных полимеров (бутилкаучук БК-2055), электропроводящий компонент П-234

Объектом исследования выбраны наполненные техническим углеродом эласто-
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2020

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ РЕЗИСТОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ ПО ФРАКТАЛЬНЫМ ПАРАМЕТРАМ ИЗОБРАЖЕНИЯ МАКРОСТРУКТУРЫ

меры [6]. В качестве матрицы использовался кристаллический бутилкаучук БК-2055. Электропроводящий наполнитель – технический углерод, П-234. Эксперименты проводились на материалах рецептов по специально разработанной технологии [18]. Модифицированный технический углерод содержал следующие обработки поверхности: ацетонитрилом, ацетоном, нанесение полициклических ароматических углеводородов [6]. На рисунке 1 представлены микрофотографии анализируемых материалов. Электронно-микроскопические снимки приведены с увеличением в 32000 раз.

Фрактальные параметры рассчитывались с помощью специально разработанной программы. Задавался размер скользящего окна. Изначально окно устанавливалось в левый верхний угол с дальнейшим движением вправо и вниз (шаг равнялся 1 пиксель). Проводилась статистическая обработка результатов.

Были проведены численные эксперименты, в которых кратность размера изображения принимала следующие значения: 2; 1; 0,75. Сравнивались изображения при одинаковом увеличении и размере.

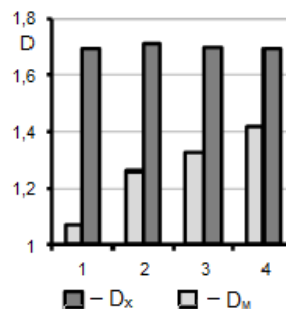
Реализация метода мультифрактальной параметризации проводилась способом покрытия сетками [19]. Определялись фрактальные параметры – размерность Минковского – D_m (покрытие множества объектами одинакового радиуса) и размерности Хаусдорфа – D_x (покрытие множествами диаметра $< e$) [15, 20]. Для расчетов использовались следующие соотношения [20, 21]:

$$D = - \lim_{(e \rightarrow 0)} \left(\frac{\ln(N_e)}{\ln(e)} \right),$$

где N_e – минимальное число множеств диаметра e , которыми можно покрыть исходное множество.

$$D = \frac{\ln(N_e)}{\ln\left(\frac{1}{e}\right)}.$$

На изображении формировалась сетка с шагом e . Выделялись ячейки сетки, через которые проходит граница раздела сред «полимер–электропроводящий компонент». Оценивание скорости изменения отношения логарифмов происходило через уменьшение размера ячеек – серия вычислений с изменяющимся размером ячейки. По полученным данным строилась линия регрессии, по которой определялась фрактальная размерность.



1 – обработка поверхности технического углерода ацетонитрилом; 2 – нанесение полициклических ароматических углеводородов; 3 – исходный технический углерода; 4 – обработка ацетоном

Рисунок 2 – Структурные параметры при различной модификации поверхности технического углерода. Бутилкаучук (БК-2055), электропроводящий компонент П-234

Эксперименты показали, что величина фрактальных размерностей не зависит от выбранного размера окна (погрешность не более 2 %).

По результатам выполненных численных экспериментов анализировалась динамика исследуемых фрактальных параметров. Установлено, что при анализируемых обработках поверхности технического углерода по сравнению с материалом, содержащим технический углерод без предварительной обработки поверхности $\Delta D_x = 32,7 \%$; $\Delta D_m = 1,18 \%$. Для изучения взаимосвязи «структура–свойства» фрактальные параметры сопоставлялись с величиной удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v), установлено, что размерность Хаусдорфа возрастает при уменьшении величины объемного электрического сопротивления (рисунок 3). Закономерность не зависит от величины окна, используемого при оценке параметров.

Размерность Минковского практически не реагирует на величину удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) изучаемых в данной работе материалов.

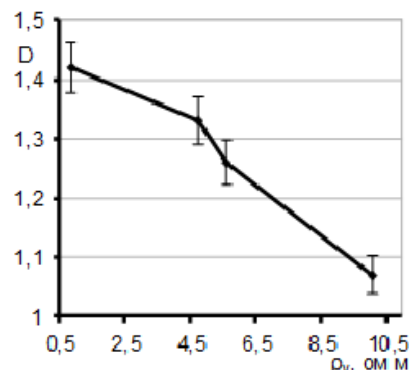
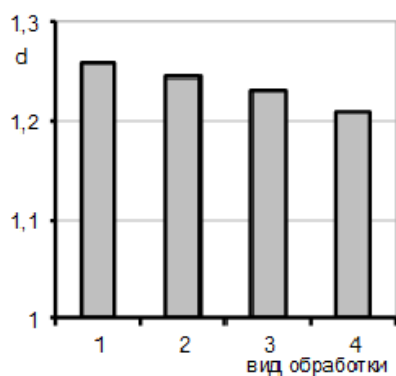


Рисунок 3 – Зависимость размерности Хаусдорфа от величины объемного электрического сопротивления композиционного материала

В наполненных полимерах присутствие наполнителя ограничивает подвижности молекул полимера в поверхностном слое на границе раздела. Происходит изменение распределения межмолекулярных сил [11–13]. Изменение межмолекулярных взаимодействий в системе приводит к изменению плотности упаковки макромолекул. Поэтому сопоставлялись плотности изучаемых композиционных материалов. Плотность определялась гидростатическим методом с погрешностью не более 0,2 %.

Определяющего влияния модификации поверхности технического углерода на плотность композиционного материала не выявлено (рисунок 4). Для анализируемых материалов величина плотности меняется на 2,4 % по сравнению с плотностью материала, содержащего немодифицированный технический углерод П-234.



1 – обработка поверхности технического углерода ацетонитрилом; 2 – нанесение полициклических ароматических углеводородов; 3 – исходный технический углерод; 4 – обработка ацетоном

Рисунок 4 – Плотность композиционного материала при разных обработках поверхности технического углерода. Бутилкаучук (БК-2055), электропроводящий компонент П-234

Представленные в работе результаты позволяют сделать следующие **выводы**:

1. Подход к анализу изображений макроструктуры наполненных полимеров на основе моделей UYV и Otsy может быть применен для изучения свойств, наполненных техническим углеродом каучуков с модифицированным электропроводящим компонентом. Это позволяет выделить особенности структуры с автоматизированным подбором порога отсечки.

2. Выполнена экспериментальная проверка пригодности фрактальных параметров материалов с модифицированным наполнителем для оценки величины электропровод-

ности. Установлено, что фрактальный параметр размерность Хаусдорфа, полученный на изображениях макроструктуры анализируемых материалов, изменяется в зависимости от модификации поверхности технического углерода.

3. Размерность Минковского практически не реагирует на величину электропроводности наполненных полимеров при рассмотренных модификациях поверхности технического углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты / Г.В. Козлов [и др.] ; Казанский нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 125 с.
2. Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения / Б.А. Люкшин (и др.) ; отв.ред. А.В. Герасимов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2017. – 311 с.
3. Минакова, Н.Н. Расчетные модели прогноза свойств и анализа проводимости структурно-неоднородных композиционных материалов // Электротехника. – 2000. – № 9. – С. 26–30.
4. Гуль, В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. – М. : Химия, 1984. – 240 с.
5. Минакова, Н.Н. Вероятностно-детерминированное моделирование пространственно-ориентированных структур в дисперсно-наполненных полимерах / Н.Н. Минакова, В.Я. Ушаков // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 2000. – Т. 42. – № 9. – С. 1552–1553.
6. Минакова, Н.Н. Физико-технические основы создания высоконаполненных эластомеров и управления их резистивными свойствами / Н.Н. Минакова, В.Я. Ушаков. – М. : Энергоатомиздат, 2003. – 260 с.
7. Козлов, Г.В. Фрактальная модель для описания структурных изменений полимерной матрицы в дисперсно-наполненных композитах / Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Ю.С. Липатов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2002. – Т. 8. – № 4. – С. 467–474.
8. Козлов, Г.В. Изменение структуры полимерной матрицы в дисперсно-наполненных композитах : фрактальная трактовка / Г.В. Козлов, Ю.С. Липатов // Механика композитных материалов. – 2004. – Т. 40. – № 6. – С. 827–834.
9. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ / Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Ю.Н. Карнет. – Москва : Альянстрасатом, 2008. – 363 с.
10. Минакова, Н.Н. Текстурно-фрактальная оценка макроструктуры наполненных полимеров при изменении концентрации проводящего компонента / Н.Н. Минакова // Ползуновский вестник. – 2019. – № 1. – С. 176–180.
11. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М. : Химия, 1991. – 260 с.

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ РЕЗИСТОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ ПО ФРАКТАЛЬНЫМ ПАРАМЕТРАМ ИЗОБРАЖЕНИЯ МАКРОСТРУКТУРЫ

12. Козлов, Г.В. Фрактальный анализ структуры и свойств межфазных слоев в дисперсно-наполненных полимерных композитах / Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Ю.С. Липатов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2002. – Т. 8. – № 1. – С. 111–149.
13. Алоев, В.З. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах / В.З. Алоев, Г.В. Козлов. – Нальчик : Полиграфсервис и Т, 2002. – 288 с.
14. Баланкин, А.С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова [и др.]. – М. : Наука, 1994. – 383 с.
15. Федер, Е. Фракталы ; пер. с англ. / Е. Федер. – М. : Мир, 1991. – 254 с.
16. URL : <https://ssl4799.websiteseguro.com/swge5/PROCEEDINGS/PDF/CBA2016-0853.pdf>
Метод Отсу (*Otsu's method*). <http://www.labbookpages.co.uk/software/imgProc/otsuThreshold.html> [Электронный ресурс]. (Дата обращения 18.01.2020).
17. URL : <http://www.labbookpages.co.uk/software/imgProc/otsuThreshold.html>. [Электронный ресурс]. (Дата обращения 18.01.2020).
18. Голицын, В.П. Промышленная технология изготовления электротехнических изделий из высоконаполненных эластомеров / В.П. Голицын, Н.Н. Минакова // Композиты – в народное хозяйство России (Композит-97) : Сб. тез. докл. междунар. научно-техн. конф. ; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 1997. – С. 39–41.
19. Божокин, С.В. Фракталы и мультифракталы / С.В. Божокин, Д.А. Паршин. – Ижевск : РХД, 2001. – С. 128.
20. Kronover, P.M. Fraktaly i khaos v dinami-cheskikh sistemakh. Osnovy teorii. Moscow, Postmarket Publ., 2000. – 352 p. [Электронный ресурс]. (Дата обращения 17.01.2020).
21. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М. : Наука, 1991. – 152 с.

Минакова Наталья Николаевна,
д.ф.-м.н., профессор, Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия),
E-mail: minakova@asu.ru.