

УДК 541.64

*Н.Н. Минакова***Анализ стабильности электропроводности  
наполненных полимеров по текстурной картине  
микрофотографий структуры***N.N. Minakova***Analysis of the Stability of the Electrical Conductivity  
of Filled Polymers for Texture Painting Micrographs**

Показано, что с помощью фрактальных оценок текстуры микроскопического изображения можно анализировать стабильность электропроводности наполненных полимерных материалов при эксплуатационных воздействиях, распознавать стабильные структуры при различных способах регулирования электрофизических свойств.

**Ключевые слова:** структура, текстурный анализ, фрактальный анализ, температурный коэффициент сопротивления, объемное электрическое сопротивление.

Электропроводящие полимерные композиционные материалы находят широкое применение в электрофизике и электроэнергетике. Они работают при повышенных температурах, сильных электрических полях, агрессивных средах и т.д. [1, гл. 3, 4, с. 87]. Поэтому создание новых материалов во многом связано с необходимостью разработки структуры, стабильной к эксплуатационным воздействиям.

Для изучения подобных структур распространен метод количественной оценки по микрофотографиям плоских срезов через фрактальную размерность  $D_0$  (Хаусдорфову размерность). Рассматривается подсистема наполнителя (черных пятен), которая определяющим образом зависит от концентрации наполнителя. Однако современные методы получения композиционных материалов со стабильной величиной объемного электрического сопротивления ( $\rho_v$ ) при эксплуатационных воздействиях основаны на регулировании свойств без изменения концентрации наполнителя, что зачастую слабо влияют на топологию подсистемы наполнителя. К ним относится использование наполнителя (например, технического углерода) с предварительно модифицированной поверхностью, когда направленно изменяется интенсивность межфазных взаимодействий и процессы агломерирования – деагломерирования [2, гл. 3, 4].

Цель данной работы – изучение возможности оценки стабильности величины  $\rho_v$  при эксплуатационных воздействиях по количественным характеристикам изображений структуры при регулировании свойств композиционных материалов в условиях постоянной концентрации наполнителя.

It is shown that the stability of the electrical conductivity of filled polymer materials during the operational impacts can be analyzed and the stable structures at various ways of regulating electrical properties can be identified using estimates of fractal texture of the microscopic images.

**Key words:** structure, texture analysis, fractal analysis, temperature coefficient of resistance, volume electrical resistance.

В основе оценки стабильности  $\rho_v$  по микрофотографиям структуры – следующие представления. В резистивных полимерных композиционных материалах основной источник нестабильности электропроводности при эксплуатационных воздействиях – материал матрицы. Модификация поверхности технического углерода изменяет структурирующий вклад дисперсного наполнителя и интенсивность межфазных взаимодействий [2, с. 50]. Процессы межфазного взаимодействия и физико-химические процессы в полимерах при внешних воздействиях могут привести к самым различным эффектам (уплотнение, разрыхление упаковок макромолекул, стехиометрический эффект и т.д.), влияющим на стабильность структуры при внешних воздействиях. Все это изменяет форму и подвижность, т.е. потенциальную энергию макромолекул. При любом характере взаимодействия система стремится занять положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Тогда указанные эффекты могут проявиться в дискретных пространственных перемещениях наполнителя.

Для исследования изображений структуры был применен подход, основанный на совместном использовании текстурного и фрактального анализов [3, с. 13–18]. Специально подобранный текстурный признак позволяет учитывать скопления наполнителя различного градиента плотности, распознавать сегменты частиц наполнителя и матрицы одинаковых значений яркости, нивелировать инструментальную погрешность получения изображения. При расчетах с использованием фрактального анализа принимаются во внимание даже незначительные изменения топологии границ раздела «наполнитель–матрица».

В качестве объекта исследования выбраны наполненные техническим углеродом каучуки, так как микрофотографии таких структур визуально практически не отличаются, в то время как величина  $\rho_v$  меняется на порядок и более [1, с. 100, 145; 2, с. 100]. Исследовались композиционные полимерные материалы на основе бутилкаучука БК-2055, наполненные техническим углеродом марки П-234. Концентрация наполнителя составляла 80 весовых частей на 100 весовых

частей каучука. Материалы отличались только приемами обработки поверхности технического углерода (табл.). Регулирование структуры в этом случае происходит за счет совместного действия эффекта межфазного взаимодействия и процессов агломерирования – деагломерирования. На плоскостном срезе топология макроструктуры меняется незначительно [2, с. 113, 125]. Величина объемного электрического сопротивления меняется в широких пределах (табл.).

**Экспериментальные данные по стабильности величины  $\rho_v$  при эксплуатационных воздействиях**

| Способы обработки поверхности технического углерода       | Обозначение на рисунке | Структурные параметры     |                           |                      | $\lg \rho_v$ , Ом·м | Изменение $\lg \rho_v$ по отношению к исходному $\Delta \rho_v$ , % |                       | Разброс в серии, К, % |
|---|------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------|---|-----------------------|-----------------------|
|   |                        | $D_{1b}$ межфазных границ | $f_{40}$ межфазных границ | $f_{40}$ наполнителя |                     | агрессивная среда   | механическая нагрузка |                       |
| Нанесение углеводородов и термообработка в инертной среде | 2                      | 9,96                      | 3,08                      | 2,18                 | 0,85                | 74  | 146                   | 16,4                  |
| Немодифицированный  | 3                      | 9,01                      | 3,2                       | 2,55                 | 5,62                | 118   | 187                   | 16,9                  |
| Окисление при 400 °С                                      | 4                      | 8,95                      | 4,54                      | 2,17                 | 6,3                 | 120   | 202                   | 17,1                  |
| Обработка ацетоном  | 1                      | 8,74                      | 4,85                      | 2,27                 | 10,1                | 216   | 220                   | 22                    |

В качестве эксплуатационных дестабилизирующих факторов были выбраны: деформация сжатия, повышенная температура, агрессивная среда, механические нагрузки. Исследования стабильности величины  $\rho_v$  материалов проводились на цилиндрических образцах диаметром 0,03 м, высотой 0,05 м. Образцы для испытаний находились в специально разработанной выносной измерительной ячейке, которая при необходимости помещалась в агрессивную среду (трансформаторное масло). Механическое нагружение осуществляли с помощью гидравлического пресса, куда помещалась измерительная ячейка с образцом. Сжимающая нагрузка нарастала с постоянной скоростью 6 атм/с. Измерения объемного электрического сопротивления, температурного коэффициента сопротивления (ТКР) выполнялись по стандартным методикам [1, с. 164]. Макроструктуру композиционного материала изучали в проходящем свете на тонких срезах с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Используются известные методики препарирования образцов [1, с. 67].

Изображение обрабатывалось с помощью специально разработанной программы следующим образом:

1. На изображениях в градациях серого цвета выделялись текстурные рельефы с помощью текстурного признака  $B_A$ , рассчитанного по гистограммам совместного распределения яркости второго порядка. В области границы «наполнитель–матрица» значения  $B_A$  принимает большие значения, чем в области матрицы или наполнителя, что позволяет учесть и выделить границы небольших градаций серого цвета [4, с. 215].

2. Изображение переводилось из градаций серого в черно-белый формат. Это исключает недостаток признака  $B_A$ , т.е. принимаются во внимание сегменты наполнителя и матрицы одинаковых значений яркости.

3. Проводился фрактальный анализ границ раздела, что позволяет учесть самые незначительные изменения степени изрезанности.

По мультифрактальным спектрам Реньи для области межфазных границ вычислялся параметр, обозначенный как  $D_{1b}$ , равный числителю дроби в выражении для информационной размерности  $D_1$ , рассчитанной при постоянном шаге покрывающей квадратной сетки по выражению [5, с. 84].

$$D_{1b} = - \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i \ln p_i,$$

где  $p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i(\varepsilon)}{N}$  – вероятность найти в  $i$ -й ячейке

точку фрактала;  $N$  – количество точек, образующих фрактал;  $n_i(\varepsilon)$  – количество точек фрактала в  $i$ -й ячейке;  $N(\varepsilon)$  – количество ячеек покрывающей сетки.

Для фракталов межфазных границ и агрегатов наполнителя по мультифрактальным спектрам вычислялся параметр  $f_{40}$ , отражающий равномерность распределения структуры в пространстве [5, гл. 2].

Проведенные эксперименты показали, что параметр  $D_{1b}$  реагирует на изменение величины  $\rho_v$  материалов (табл.). При сопоставлении экспериментальных данных по стабильности величины  $\rho_v$  при эксплуатационных воздействиях с результатами численных

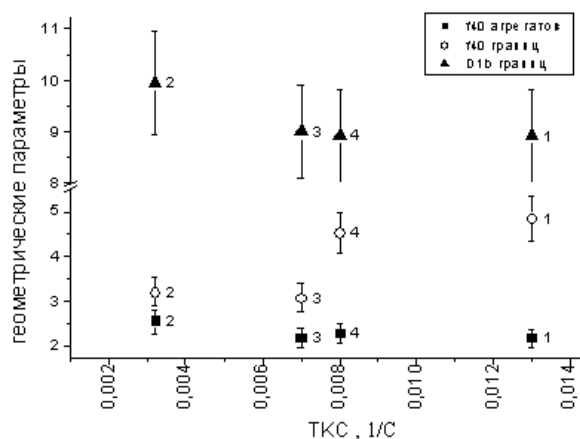
экспериментов по измерению параметров изображений структуры было обращено внимание на то, что изменение стабильности сопровождается изменением фрактальных свойств (табл.). Зависимость величины  $\Delta\rho_v$  от  $D_{1b}$  имеет убывающий характер. Стабильность  $\rho_v$  при всех исследованных эксплуатационных воздействиях связана с параметром  $f_{40}$  межфазных границ. Для некоторых модификаций работает показатель  $f_{40}$ , рассчитанный для подсистемы наполнителя.

Изучение выявленных взаимосвязей позволило установить, что геометрическим откликом эффектов, влияющих на стабильность структуры, может служить поведение параметра  $D_{1b}$ , реагирующего на величину  $\rho_v$ , соответственно на разветвленность электропроводящей структуры, и параметра  $f_{40}$  для области межфазных границ, отражающего равномерность распределения границ. Если при сравнении двух микрофотографий параметры  $D_{1b}$  и  $f_{40}$  меняются в противоположные стороны, то можно полагать, что структуры отличаются по стабильности  $\rho_v$  к эксплуатационным воздействиям.

Проведенные эксперименты показали, что ухудшение стабильности  $\rho_v$  материала к эксплуатационным воздействиям (по сравнению с исходным) на микрофотографиях отражается уменьшением  $D_{1b}$  и одновременным увеличением  $f_{40}$  межфазных границ. При этих условиях эффекты, обеспечивающие стабильность структуры, ослабляются. Параллельное уменьшение  $f_{40}$  агрегатов частиц наполнителя позволяет предполагать снижение интенсивности межфазного взаимодействия в материале. Выполненный корреляционный анализ между значением стабильности удельного электрического сопротивления к внешним воздействиям и структурными характеристиками показал, что коэффициент корреляции для выбранных объектов исследования изменялся от 0,9437 до 0,867.

На рисунке представлена зависимость значения параметров  $f_{40}$  агрегатов частиц,  $f_{40}$  области межфазных границ и параметра  $D_{1b}$  от ТКС исследуемых материалов.

Корректность этих рассуждений можно подтвердить, например, сравнением параметров микрофотографий структуры и электрофизических характеристик материалов с немодифицированным техническим углеродом и техническим углеродом, модифицированным полициклическими ароматичес-



Зависимость значения геометрических параметров структуры ( $D_{1b}$ ,  $f_{40}$ ) от величины температурного коэффициента сопротивления (ТКС, 1/°C) (1-4 – способы обработки поверхности технического углерода, табл.)

кими углеводородами (ПАУ) с термообработкой в инертной среде. Было установлено, что  $D_{1b}$  для немодифицированного материала меньше, чем  $D_{1b}$  для полимера с наполнителем, модифицированным ПАУ. В то же время  $f_{40}$  межфазных границ для материала с немодифицированным наполнителем больше, чем  $f_{40}$  межфазных границ для материала с модифицированным наполнителем (табл.). Согласно приведенным выше рассуждениям, полученные соотношения указывают на то, что в присутствии наполнителя такой модификации формируется стабильная к внешним воздействиям структура. Это подтверждается экспериментальными данными (табл.).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность изучения стабильности объемного электрического сопротивления наполненных полимеров к эксплуатационным воздействиям по количественным характеристикам изображений структуры. Предложенные фрактальные характеристики позволяют на макроскопическом уровне, доступном для реальных экспериментов, извлечь информацию о топологических параметрах структуры, отражающих стабильность свойств наполненных полимеров. Они могут быть использованы для подбора стабильных структур наполненных полимеров и интерпретации характера структур, полученных при использовании в полимере модифицированного наполнителя.

## Библиографический список

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М., 1984.
2. Минакова Н.Н., Ушаков В.Я. Физико-технические основы создания высоконаполненных эластомеров и управления их резистивными свойствами. – М., 2003.
3. Бортников А.Ю., Минакова Н.Н. Анализ топологии макроструктуры многокомпонентных материалов с агло-

- мерованными наполнителями // Известия вузов. Физика. – 2006. – №11.
4. Прэтт. У. Цифровая обработка изображений / пер. с англ. – М., 1982. – Кн. 2.
5. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. – М., 2001.