

Исследование электропроводности наполненных полимеров при механической нагрузке по микрофотографиям структуры

Н.Н. Минакова, В.С. Трофимов

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

An Study of Electrical Conductivity of Filled Polymers under Mechanical Load with the Structure Photomicrographs

N.N. Minakova, V.S. Trofimov

Altai State University (Barnaul, Russia)

Представлены результаты измерения величины удельного объемного электрического сопротивления наполненных полимеров при деформации сжатия. В качестве электропроводящего компонента выбран технический углерод промышленных марок, в качестве матрицы — серийно выпускаемые каучуки. Микрофотографии структуры использовались для расчетов параметров текстурного и фрактального анализа. Определялись текстурный признак, рассчитанный по гистограмме совместного распределения яркостей второго порядка, и энтропия текстурного признака. Для количественной оценки фрактальной структуры выбран спектр обобщенных размерностей Реньи. Применялся также подход, в котором сначала выделялась текстура изображения, а затем рассчитывался спектр обобщенных размерностей Реньи.

Показано, что электропроводность при деформации сжатия для выбранных объектов исследования можно оценить по текстурной картине изображений макроструктуры. Выявлено, что эффективными показателями динамики электропроводности являются текстурные параметры. Вид параметра зависит от характера деформации сжатия — циклическое сжатие, однократное сжатие в заданном диапазоне и т. д. Представлены результаты измерения текстурных параметров и параметров фрактального анализа, рассчитанных по текстурной картине изображений макроструктуры.

Ключевые слова: макроструктура, агломерированный наполнитель, объемное электрическое сопротивление, текстурный анализ, наполненные полимеры, фрактальный анализ, текстурный признак, спектр обобщенных размерностей Реньи.

The paper presents the results of volume resistivity measurements of filled polymers under compressive strain. Black carbon of industrial grades is selected as an electrically conductive component, and serially produced rubbers are selected as a matrix.

Structure microphotographs are used to calculate parameters for further textural and fractal analysis. Textural features and entropy of textural features are evaluated from the joint distribution histogram of the second order brightnesses. Quantitative assessment of fractal structure is obtained from a generalized Renyi dimension spectrum. Additionally, an approach for calculation of a generalized Renyi dimension spectrum based on image texture has been used.

It is demonstrated that electrical conductivity under the compressive strain of selected research objects can be evaluated by the macrostructure textures with textural parameters being effective indicators of electrical conductivity dynamics. A type of textural parameters depends on the nature of compressive strain — a cyclic strain, single-stage compression in a given range, etc. The results of textural parameters measurement and parameters of fractal analysis evaluated by image textures are provided.

Key words: macrostructure, agglomerated filler, volume electrical resistance, textural analysis, filled polymers, fractal analysis, textural features, the spectrum of generalized Renyi dimensions.

Резистивные композиционные полимерные материалы применяются в изделиях самого различного назначения: резисторы для ограничения токов короткого замыкания и перенапряжений, антистатические устройства, датчики давления и т. д. В этой связи очень актуально проектирование рецептуры наполненного полимера под область применения на стадии разработки материала. Решение этой проблемы осложняется тем, что взаимосвязь «состав — структура — свойства» невозможно описать адекватной математической моделью из-за действия синергетического эффекта. Кроме того, в процессе выполнения необходимых функций материал подвергается целому комплексу эксплуатационных факторов, принципиально влияющих на эту взаимосвязь. К ним относятся температура, сильное электрическое поле, агрессивная внешняя среда и т. д. [1].

Свойства резистивных композиционных полимерных материалов существенно зависят от механических напряжений, которые могут иметь как технологическое, так и эксплуатационное происхождение. Известно, что при деформации изменяется величина объемного удельного электрического сопротивления, что существенно отражается на эксплуатационных функциях. Поэтому для практики применения наполненных полимеров представляет интерес оценка возможного изменения этого важнейшего параметра на стадии проектирования рецептуры при различных эксплуатационных воздействиях.

Целью данной работы является анализ возможности оценки динамики электропроводности наполненных полимеров при механической нагрузке.

Для резистивных композиционных материалов наибольший интерес представляет деформация сжатия, так как именно этой деформации подвергаются материалы для получения плотного электрического контакта. При деформации происходит много разноплановых процессов. Уровень стабильности сопротивления при деформации сжатия связывается с разрушениями в пространственной сетке [2; 3]. Распространенным, например, является представление о процессах разрушения контактов в пространственной сетке наполнителя, перепутывании при деформации электропроводящих цепей, количество которых определяется типом наполнителя [4]. Существенно влияют релаксационные процессы, вызванные подвижностью свободных сегментов, разру-

шением и образованием различных флуктуационных узлов-микроблоков в каучуковой среде, подвижностью цепей, адсорбированных на поверхности технического углерода, перестройкой углерод-каучуковых доменов, разрушением и перестройкой поперечных химических связей [5; 6]. Влияние физико-химических процессов взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей на изображение макроструктуры даже при количестве наполнителя, недостаточном для образования сквозного кластера, экспериментально подтверждено в [7].

На основании изложенного была выдвинута гипотеза о том, что оценить возможность диагностики изменения объемного электрического сопротивления при деформации сжатия наполненных полимеров можно по микрофотографиям структуры.

Испытывались наполненные техническим углеродом каучуки (табл. 1). Высота образцов кубической и цилиндрической формы менялась от 0,018 до 0,055 м. Величина объемного электрического сопротивления измерялась по методикам, применяемым для резистивных материалов [2]. Вычислялась стабильность объемного сопротивления при сжатии ($\Delta\rho_v$) по отношению к исходному сопротивлению материала.

Полученные данные показали, что при приложении сжимающей нагрузки в образцах имеет место снижение объемного электрического сопротивления. Его изменение при возрастании величины сжимающего усилия для материалов, выбранных в качестве объектов исследования, описывается экспоненциальной зависимостью. Диапазон изменения сопротивления при нагрузке от 2 до 8 атмосфер представлен в таблице 1.

Для проверки выдвинутой гипотезы о возможности оценки динамики электропроводности по микрофотографиям структуры материала была использована методика, изложенная в [8]. Для каждой точки изображения в ее окрестности размером 3×3 пикселя определялся текстурный признак B_A — автокорреляция гистограммы совместного распределения яркостей второго порядка. Он характеризует взаимосвязь двух соседних точек изображения, выделяет границу между наполнителем и матрицей. В области границы «наполнитель — матрица» этот признак принимает большие значения, чем в области матрицы или наполнителя. Энтропия текстурного признака B_A

Таблица 1

Динамика электропроводности при деформации сжатия наполненных полимеров

Наполнитель	Материал матрицы	$\Delta\rho_v$, %
Технический углерод П-234, 80 весовых частей на 100 весовых частей каучука	1. Натуральный каучук	140
	2. СКМС-30АРК 280	190
	3. Бутилкаучук 220	220

обозначена как S_{BA} . Значения параметра для выбранных объектов исследования приведены в таблице 2. Корреляционной зависимости с изменением электропроводности не обнаружено. Можно полагать, что параметром B_A хорошо учитывается градиент градаций серого. Однако он принимает маленькие значения для сегментов одинаковых значений яркости.

По методике [9] определялась энтропия текстурного признака \mathcal{E} (табл. 2). Оказалось, что энтропия текстурного признака реагирует на величину изменения сопротивления при сжимающей нагрузке.

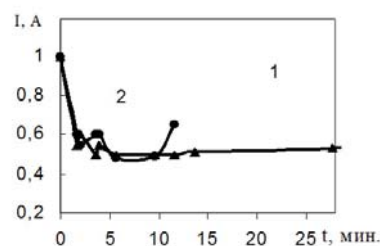
Чтобы учесть сегменты одинаковых значений яркости, далее применен фрактальный анализ. Был определен диапазон отсечек, в котором черно-белое изображение визуально подобно исходному. Граница выделялась методом определения разности яркостей между соседними точками изображения. Для количественного анализа выделенной межфазной границы применялся метод мультифрактального анализа. Выбран спектр обобщенных размерностей Реньи. Оказалось, что параметры фрактального подхода при указанной системе выделения границ не коррелируют с динамикой величины объемного электрического сопротивления при деформации сжатия.

Далее апробировался подход, предложенный в [10]. Он отличается тем, что сначала выделяется текстура изображения, которая затем обрабатывается по методикам фрактального анализа. Для количественной оценки фрактальной структуры также выбран спектр обобщенных размерностей Реньи. Значения фрактальных размерностей Реньи, полученные по предложенной методике, представлены в таблице 2. В отличие от метода выделения границ с помощью разностей яркости соседних точек, в этом случае граница анализируется более полно, причем качество определения границ не зависит от направления прохода по изображению. Такой подход учитывает также серые полутона.

Оказалось, что фрактальные размерности либо слабо реагировали, либо вообще не различали материалы по величине изменения удельного объемного электрического сопротивления при деформации сжатия (табл. 1). Однако в ходе численных экспериментов было обращено внимание на следующее. Предложенный в [7] параметр $D1b$, рассчитанный по информационной размерности D_I , имеет корре-

ляционную связь с динамикой электропроводности при деформации сжатия (табл. 2). Параметр является информативным признаком разветвленности (густоты) сетки наполнителя [7].

Результаты проведенных экспериментов позволяют сделать вывод о том, что оценить степень изменения величины объемного электрического сопротивления при деформации сжатия можно по интегрированным параметрам — $D1b$ и \mathcal{E} . Для сравнительной оценки эффективности этих параметров был расширен объем экспериментов. Проводились исследования воздействия токовой нагрузки на резистор-образец при различных величинах давления. Выбран циклический режим с параметрами, обуславливающими накопление тепловой энергии по мере возрастания циклов испытаний: $t_{\text{раб.}} = 100$ мин, $t_{\text{паузы}} = 20$ мин. Начальный ток, подаваемый на резистор-образец, составлял 1 А. Испытания продолжались до отказа изделия. На рисунке приведены данные об изменении значений тока и температуры в течение времени испытаний для двух величин давлений ($P_{\text{уд.}} = 0,4$ кГ/см², $P_{\text{уд.}} = 2$ кГ/см²).



Зависимость изменения тока в резисторе от времени работы в условиях интенсивного тепловыделения $t_{\text{паузы}} = 20$ мин $t_{\text{раб.}} = 100$ мин. Состав материала 80 в. ч. ПМ-100, матрица — СКН-40.

Полученные результаты позволили установить следующее:

- с увеличением времени величина тока может меняться немонотонно;
- общая закономерность уменьшения тока при возрастании времени сохраняется независимо от величины сжимающей нагрузки;

Таблица 2

Структурные параметры наполненных полимеров

Номер материала (табл. 1)	Текстурный анализ		Фрактальный анализ			Предложенный анализ			
	S_{BA}	\mathcal{E}	D0	D1	D2	D0	D1	D2	D1b
1	1,36	2,6	2,76	2,46	1,67	2,70	1,18	1,42	13,08
2	0,76	2,38	2,76	2,6	1,67	2,76	1,46	0,92	9,76
3	1,09	2,19	2,77	2,52	1,67	2,72	1,79	1,29	8,22

— отказ резистора, находящегося под большим давлением, происходит при существенно меньшей температуре.

Выполнялся регрессионный анализ полученных экспериментальных данных — «изменение электропроводности при деформации сжатия — структурные параметры $D1b$ и энтропия текстурного признака \mathcal{E} , определенные по микрофотографиям структуры. Результаты регрессионного анализа и вычисленных корреляционных отношений показали, что закономерности изменения величины тока во времени при указанных деформациях сжатия для различных рецептур соответствуют в большей степени параметру $D1b$. Параметр реагирует на изменение тока

при различных сжимающих нагрузках в условиях интенсивного тепловыделения, что согласуется с высказанным ранее представлением о том, что этот параметр говорит о густоте сетки. Корреляционное отношение для указанных объектов исследования изменяется от 0,834 до 0,97.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что анализ динамики электропроводности наполненных полимеров при механической нагрузке возможен по микрофотографиям структуры. В качестве диагностического инструмента можно использовать параметр $D1b$, определенный по информационной размерности.

Библиографический список

1. Минакова Н.Н., Ушаков В.Я. Физико-технические основы создания высоконаполненных эластомеров и управления их резистивными свойствами. — М., 2003.
2. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. — М., 1984.
3. Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. — М., 1984.
4. Бартенев Г.М., Кучерский А.М. Процессы релаксации в наполненных полимерах и их природа // Высокомолекулярные соединения. — 1992. — Т. XXXIV (Б). — № 10.
5. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. — М., 1991.
6. Анели Дж.Н., Хананашвили Л.М. Влияние растягивающих деформаций на электропроводность наполненных кремнийорганических резин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 1994. — Т. 36, № 3.
7. Абраменко Е.А., Минакова Н.Н., Ушаков В.Я. Исследование свойств полиэтилена с наноразмерными наполнителями специальной обработкой изображений макроструктуры // Известия вузов. Физика. — 2008. — Т. 51, № 7.
8. Бортников А.Ю., Минакова Н.Н. Анализ структуры электропроводящих высоконаполненных полимеров с агломерированными компонентами // Известия высших учебных заведений. — Физика. — 2006. — Т. 49, № 11.
9. Минакова Н.Н., Карпов С.А., Ушаков В.Я. Текстурированный метод исследования резистивных свойств дисперсно-наполненных эластомеров // Известия вузов. Физика. — 2002. — Т. 43, № 10.
10. Бортников А.Ю., Минакова Н.Н. Текстуриро-фрактальный анализ микроскопических срезов образцов композиционных материалов, наполненных техническим углеродом // Известия Томского политехнического ун-та. — 2006. — Т. 309, № 6.