



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 541.64

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.02.034



ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННОГО ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ ЭЛАСТОМЕРА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Наталья Николаевна Минакова

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
minakova@asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7665-8069>

Аннотация. Полимерные композиционные материалы применяются в изделиях различного назначения. Выполнение заданных функций требует широкого спектра электропроводности. Прогнозирование величины объемного электрического сопротивления затруднено из-за многокомпонентной структуры материалов. Поэтому актуален поиск инструментария для оценки электропроводности материалов, позволяющего реализовать целенаправленный подбор характеристик под область применения. Рассматриваются наполненные техническим углеродом эластомеры, величина объемного электрического сопротивления которых формируется за счет исходных компонентов и технологии изготовления. Технологический процесс определяет комплекс параметров, которые в разной степени влияют на формирующуюся структуру. Изучалась возможность оценки влияния технологии на объемное электрическое сопротивление и его разброс в серии изделий. Предложен подход к оценке закономерностей изменения величины объемного электрического сопротивления по изображениям макроструктуры сканирующего микроскопа композиционного материала при изменении параметров технологического цикла. Подход основан на методе локальных бинарных шаблонов. Показана корректность применения изображений структур сканирующего микроскопа для оценки величины объемного электрического сопротивления наполненных техническим углеродом эластомеров в зависимости от технологического параметра (величины давления при вулканизации). Сделан вывод о том, что динамику объемного электрического сопротивления с помощью сравнения гистограмм изображений структур материалов лучше отражает метод хи-квадрат (χ^2) по сравнению с методом пересечений.

Ключевые слова: изображение макроструктуры, полимерные композиционные материалы, наполненные техническим углеродом эластомеры, текстурный анализ, объемное электрическое сопротивление, компьютерное зрение, метод локальных бинарных шаблонов, гистограммы яркости, метод хи-квадрат, метод пересечений, степень кристалличности.

Для цитирования: Минакова Н. Н. Оценка влияния технологии на электропроводность наполненного техническим углеродом эластомера методом сканирующей электронной микроскопии // Ползуновский вестник. 2025. № 2, С. 220–223. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.02.034. EDN: <https://elibrary.ru/JOCWKX>.

Original article

COMPARING PROPERTIES OF CARBON BLACK FILLED POLYMER SCANNING MICROSCOPY MACROSTRUCTURE IMAGES TO ESTIMATE INFLUENCE OF PRODUCTION STAGES ON ELECTRIC CONDUCTIVITY OF POLYMERS

Natalya N. Minakova

Altai State University, Barnaul, Russia
minakova@asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7665-8069>

Abstract. Composite polymers are in many areas of industry where their electric conductivity should vary widely. Composite structures of polymers complicate the estimation of their volume electric resistance. Thus, the suitable approach to estimate conductivity of polymers required for the specific operating conditions and identify their applicability is of great importance. This paper studies different carbon black filled rubbers with their volume electric resistances defined by their initial components and their production stages. The production technology and composite polymer production stages have direct impact on the set of characteristics and parameters of the specific composite polymer. The conducted study includes the evaluation of the influence of composite polymer production technologies on the volume electric resistance properties of the polymers and volume electric resistance dispersion in series of samples of the same line of polymers. The proposed approach helps evaluate the changes of volume electric resistance and identify the patterns using the scanning microscopy macrostructure images of polymers with different production stages. The approach is based on the local binary pattern (LBP) method. It is shown that scanning microscopy macrostructure images along with the LBP method provides the correct framework to estimate the volume electric resistance of carbon black filled polymers and identify its dependence

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННОГО ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ ЭЛАСТОМЕРА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

on the production stage parameters (specifically, the vulcanization pressure). It is concluded that the best approach to analyze the volume electric resistance dynamics is by using the chi-square (χ^2) test histograms when compared to the intersection method.

Keywords: macrostructure images, composite polymers, carbon black filled polymers, texture analysis, volume electric resistance, computer vision, local binary pattern, brightness histograms, chi-square test, intersection method, crystallinity.

For citation: Minakova N. N (2025). Comparing properties of carbon black filled polymer scanning microscopy macrostructure images to estimate influence of production stages on electric conductivity of polymers. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 220-223. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.02.034. EDN: <https://elibrary.ru/JOCWKX>.

Наполненные техническим углеродом эластомеры обладают требуемым набором свойств при промышленной технологии изготовления, доступности исходного сырья и т.д. Характеристики зависят от вида технического углерода и связующего компонента, технологии изготовления [1–4].

Характер распределения технического углерода в эластомере закладывают исходные компоненты. Окончательно гетерогенность структуры закрепляется в процессе технологического цикла.

Технология изготовления материалов включает смешение, профилирование, вулканизацию [5]. Она существенно влияет на свойства, которые могут меняться в зависимости от параметров смешения, вулканизации и т.д.

Поэтому актуальна задача оценки влияния технологических факторов на характер изменения величины объемного электрического сопротивления материала. Поскольку количественные модели оценки влияния технологии на структуру невозможны из-за её многокомпонентности и межфазных взаимодействий, в качестве одного из инструментов используется анализ по микрофотографиям. Для рассматриваемых композиционных материалов применялись электронно-микроскопические снимки [6,7].

Электронно-микроскопические снимки хорошо разграничивают области связующей основы и технического углерода, степень его агломерирования и т.д. [6]. На снимках просматривается разветвленная сетка технического углерода в связующей основе. Возможность оценки динамики свойств подтверждена экспериментально [7]. Однако технология получения электронно-микроскопических снимков затратна и растянута во времени из-за необходимости получения ультратонких срезов на специальном оборудовании [2, 3].

В работе применен метод сканирующей микроскопии [8]. Получение снимков в этом случае проще и дешевле. Однако на них нет четкого выделения компонентов проводящей сетки. Микрофотографии со сканирующего микроскопа при рецептурных и технологических изменениях внешне различаются незначительно.

Поскольку снимки структуры материалов в сканирующем микроскопе не имеют четкого выделения разветвленной электропроводящей сетки, выбран подход, реализующий не количественную оценку по каждой структуре материала, а сравнительную оценку изображений структур по микрофотографиям, полученным в одинаковых условиях.

Для оценки корректности подхода выбраны технологии изготовления материалов, существенно отличающиеся параметрами процесса вулканизации, в ходе которого между макромолекулами происходит сшивание, формируются поперечные связи с образованием трехмерной сетевой структуры [2, 3].

Рассматривались технологии изготовления, имеющие существенную разницу величин давлений при вулканизации: прессовая ($P=125$ атм) и беспрессовая ($P=6$ атм) [9, 10]. Беспрессовая технология включает после профилирования вулканизацию в паровом котле без прессформы. Это минимизирует технологические

дефекты, связанные с течением смеси в прессформе (следы от облоя, сколы и т.д.). Можно изготавливать изделия любой формы без затрат на прессформу. Конфигурация изделия определяется формующей головкой. В рамках этой технологии применяется меньшее по величине давление, чем в прессовой. Беспрессовая технология, согласно проведенным исследованиям, улучшает диспергирование, увеличивает объемное электрическое сопротивление [9]. Величина давления при вулканизации влияет и другие на свойства [9, 10].

На рисунке 1, в качестве примера, приведен график зависимости коэффициента набухания в трансформаторном масле (8760 часов) от давления при вулканизации, определенного по методике [2].

Изучались материалы, которые содержат технический углерод П-514. концентрации 80 весовых частей на 100 весовых частей основе нитрильного каучука (СКН-40).

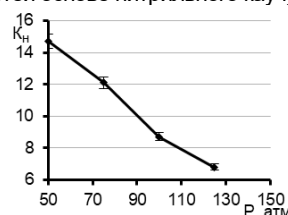


Рисунок 1 – График зависимости коэффициента набухания от величины давления при вулканизации

Figure 1 – Graph of the dependence of the swelling coefficient on the pressure during vulcanization

Микрофотографии материалов со сканирующего микроскопа, представлены на рисунке 2. Съемка поверхности материала осуществлялась в режиме обратного отраженных электронов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 3000.

Были проанализированы по 16 микрофотографий для каждого материала.

Экспериментально определялись:

- величины объемного электрического сопротивления (ρ_v , ом м);
- коэффициент вариации %.

Измерения величины объемного электрического сопротивления (ρ_v) выполнялись по стандартным методам [2]. Использовались резисторы – образцы диаметром 0,03 м, высотой 0,05 м. Количество изделий в партии при испытаниях составляло не менее 12 штук.

Результаты указаны на рисунке 3 – 4.

Составляющие располагаются в структуре композиционного материала по определенным правилам, определяемым свойствами исходных компонентов и технологией изготовления. Ориентация компонентов, составляющих материал, их взаимодействие отражаются на гистограмме яркости через цветовой фон, насыщенность изображения структуры [2].

Информация об изменении яркости на изображении отражает структуру материала. Поэтому выбраны характеристики, рассчитываемые методом локальных бинарных шаблонов, которые анализируют яркости изображений [11 – 13].

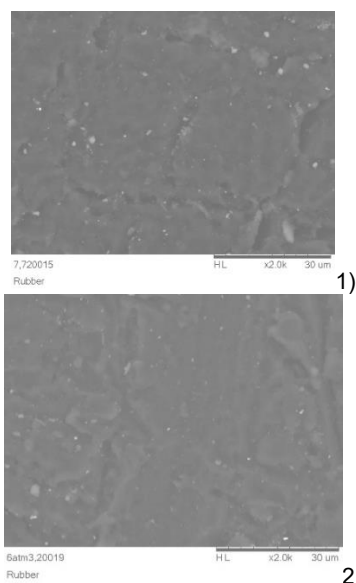


Рисунок 2 – Снимки сканирующего микроскопа (увеличение 2000): материал SKN-40 80 в.ч. на 100 в. ч.П-514: технологии: 1) прессовая 2) беспрессовая

Figure 2 - Scanning microscope images (magnification 2000): material SKN-40 80 V.H. by 100 V. H.P-514: technologies: 1) pressed 2) non-pressed

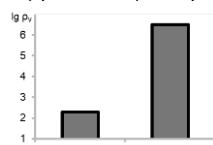


Рисунок 3 – Зависимость величины r_v от давления при вулканизации: 1) прессовая (P=125 атм); 2) беспрессовая P=6 атм)

Figure 3 – Dependence of r_v value on pressure during vulcanization: 1) pressed (P=125 atm); 2) free-pressed (P=6 atm)

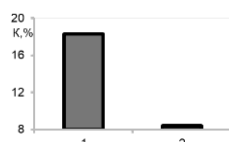


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента вариации величины r_v в серии изделий от давления при вулканизации: 1) прессовая (P=125 атм); 2) беспрессовая (P=6 атм)

Figure 4 – Dependence of the coefficient of variation of r_v in a series of products on the pressure during vulcanization: 1) pressed (P=125 atm); 2) non-pressed (P=6 atm)

Локальные бинарные шаблоны имеют большое разнообразие методов расчета гистограмм яркости и показателей их сравнения [14 - 17]. Базовый оператор локального бинарного шаблона включает информацию о соседних точках (8 пикселей окрестности при сравнении с пороговым значением интенсивности центрального пикселя) [15 - 16].

В локальных тернарных шаблонах учитывается возможная неотличимость двух пикселей с близкими значениями яркости от пикселей со значительной разницей яркости: вместо порогового значения яркости применяется экспериментальная константа, позволяющая учитывать влияние шума на построение кода шаблона [17 - 19].

Расширенные бинарные шаблоны построены на предварительной обработке, включающей нахождение равномерных шаблонов (не более трех переходов в шаблоне) и всех их циклических сдвигов [20].

В шаблоне Three-Patch ЛБШ (ТР) вместо пикселей сравниваются фрагменты изображения [21].

В работе применен базовый оператор локального бинарного шаблона, который не требует предварительной обработки, имеет малую ресурсоемкость и инвариативность при преобразованиях яркости, сохраняющих порядок [7,8].

Сходство гистограмм может оцениваться по ряду показателей: взвешенное расстояние Кульбака-Лейблера, метод пересечений, расстояние Махаланобиса, линейный дискриминант и т.д. [11,12, 21,22].

В работе для сравнения гистограмм использовались следующие методы:

1. Хи-квадрат (χ^2) [21]:

$$d_c(H_1, H_2) = \sum_i \frac{(H_1(t) - H_2(t))^2}{H_1(t) + H_2(t)}$$

где H_1 и H_2 — сравниваемые гистограммы, а $H_1(i)$ и $H_2(i)$ — элементы соответствующих гистограмм с номером i .

При приближении значения к единице указывает на уменьшение различий между гистограммами.

2. вычисление пересечений [22]:

$$d_s(H_1, H_2) = \sum_i \min(H_1(t), H_2(t))$$

где H_1 и H_2 — сравниваемые гистограммы, $H_1(i)$ и $H_2(i)$ — элементы соответствующих гистограмм с номером i . Приближение значения к единице указывает на уменьшение различий между гистограммами.

Для расчетов гистограмм и характеристик их сравнения разработана программа ЭВМ на языке Python с использованием функций библиотеки OpenCV [23].

Полученные результаты представлены в табл.1. Рассматривалась серия изделий из материалов, изготовленных в рамках одной технологии (прессовая, беспрессовая) и серии изделий из материалов, изготовленных по разным технологиям. Полученные значения показателей сопоставления анализируемых структур сравнивались с величиной удельного объемного электрического сопротивления и коэффициентами вариации его значений в серии изделий (рис. 3, 4).

Таблица 1 – Сравнение гистограмм локальных бинарных шаблонов

Table 1 – Comparison of histograms of local binary patterns

Технологии в сравниваемых материалах	Методы сравнения	
	Хи (χ^2) квадрат	Метод пересечений
Прессовая в выборке	1043	0,928
Беспрессовая в выборке	107,1	0,94
Прессовая и беспрессовая	1885	0,86

Установлено, что закономерность изменения рассматриваемых параметров по методу χ^2 в зависимости от технологии (давления при вулканизации) оценивается правильно. Различные величины показателей для всех сравниваемых материалов указывают на разницу структур. Сравнение гистограмм структур материалов указывает на существенное влияние технологии. Наибольшее несовпадение структур имеет место при сравнении материалов, изготовленных по разным технологиям. Большее совпадение структур имеет место в серии материалов беспрессовой технологии [10].

По методу пересечений закономерности выражены меньше. Однако закономерности такие же, как и по параметру χ^2 . Сравнение гистограмм материалов двух технологий указывает на различие в величинах объемного электрического сопротивления изделий [9]. Показатель, характеризующий материалы беспрессовой технологии в выборке, указывает на меньшую разницу в структуре, что соответствует меньшему разбросу по величине

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННОГО ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ ЭЛАСТОМЕРА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

объемного электрического сопротивления в серии.

Сравнение рассматриваемых характеристик с данными табл. 2, показывает, что степень их изменения от величины давления при вулканизации в реальности больше, чем регистрируется рассматриваемыми показателями.

Можно полагать, что особенности получения изображения на сканирующем микроскопе таковы, что через градации яркости не фиксируются расстояния между частицами технического углерода, в рамках которых действует туннельный механизм электропроводности [4, 7]. В этом случае должна существовать зависимость характеристик, представленных в табл. 1, от степени кристалличности. Известно, что при увеличении степени кристалличности возрастает доля туннельного механизма электропроводности [2, 7].

Для выбранных в качестве объектов исследования материалов оценивалась кристалличность методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK α -излучение, счетчик-монохроматор Shimadzu CM-3121). Результаты представлены на рисунке 5.

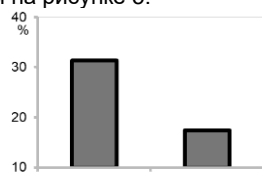


Рисунок 5. Степень кристалличности: 1) - прессовая, 2) – беспрессовая

Figure 5. Degree of crystallinity: 1 - pressed, 2 - non-pressed

Установлено, что степень кристалличности для материалов прессовой технологии изготовления выше почти в два раза, чем беспрессовой.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Предложенный подход позволяет корректно оценивать динамику электропроводности (объемного электрического сопротивления и его коэффициента вариации) в зависимости от давлений при вулканизации рассматриваемых технологий.

2. Установлено, что метод χ^2 реагирует сильнее, чем метод пересечений. Сопоставление показателей χ^2 позволяет наглядно оценивать динамику электропроводности и ее разброса в серии в зависимости от технологии.

3. Предложенный подход можно применять для подбора технологии при конструировании материалов с необходимой электропроводностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения /Б.А. Люкшин (и др.) //под ред. А.В. Герасимов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017 г. 311 с.
2. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
3. Криоров, В.С. Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Энергоатомиздат, 1984. 176 с.
4. Минакова Н.Н. Моделирование процессов эксплуатационных воздействий для дисперсно-наполненных полимеров //Известия высших учебных заведений физика. 2000. Т. 43. № 1. С. 41-45.
5. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. С. Общая

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 12 июля 2024; одобрена после рецензирования 20 мая 2025; принята к публикации 26 мая 2025.

The article was received by the editorial board on 12 July 2024; approved after editing on 20 May 2025; accepted for publication on 26 May 2025.

технология резины. М.: Химия, 1978. 528 С.

6. Минакова Н.Н., Карпов С.А, Ушаков В.Я. Текстурированный анализ дисперсной структуры композитных эластомеров с модифицированным углеродным наполнителем //Известия вузов физика. 2000. Т. 43. № 1. С. 41 - 45.

7. Минакова Н.Н. Оценка вклада агломерированного компонента в формирование электропроводности наполненных полимеров по сравнительным характеристикам микрофотографий структуры // Ползуновский вестник. 2022. № 1. С. 147–153. – doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.00.000.

8. Кристал М.М., Ясников И.С. Полунин В.И. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. М.: Техносфера, 2009. 208 с.

9. Минакова Н.Н., Сквирская И.И., Ушаков В.Я. Низковольтные характеристики материала на основе каучука с углеродным наполнителем для объемных резисторов //Электричество. 1986. № 4. С. 64 – 66.

10. Минакова Н.Н., Сквирская И.И, Ушаков В.Я. Исследование природы нестабильности основных характеристик крупногабаритных полимерных резисторов //Электричество. 2001. № 3. С. 38-42.

11. Постнов К.В. Компьютерная графика. М.: МГСУ, 2009. 249 с.

12. Гонсалес Р.С, Вудс Р.Е. Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2012. 1081 с.

13. Прэтт У. Цифровая обработка изображений: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Кн.2. 480 с.

14. Alpaslan N., Hanbay K. Multi-resolution intrinsic texture geometry-based local binary pattern for texture classification //IEEE Access. 2020. V. 8. P. 54415–54430.

15. Рахимбаева Е.О Анализ алгоритма локальных бинарных шаблонов в задаче классификации текстур //Вестник современных исследований. 2019. № 1.13 (28). С. 125-130.

16. Annaby M., Fouda Y. Fast template matching and object detection techniques using ϕ -correlation and binary circuits //Multimedia Tools and Applications. 2024. Т. 83. №. 3. С. 6469-6496.

17. Евдокимова Н. И., Кузнецов А. В. Локальные шаблоны в задаче обнаружения дубликатов //Компьютерная оптика. 2017. Т. 41. №. 1. С. 79-87.

18. Tan, X. Enhanced Local Texture Feature Sets For Face Recognition Under Difficult Lighting Conditions / X. Tan, B. Triggs //IEEE Transactions On Image Processing. 2010. Vol. 19(6). P. 1635-1650.

19. Глумов Н. И. и др. Метод быстрой корреляции с использованием тернарных шаблонов при распознавании объектов на изображениях //Компьютерная оптика. 2008. Т. 32. №. 3. С. 277-282.

20. Вдовенко П. А. Анализ существующих подходов сегментации лиц на изображении //Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2016. Т. 1. №. 12. С. 602-603

21. Ефимов И. Н. Локальные бинарные шаблоны медианного пикселя-эффективные информативные признаки технологии распознавания образов //Цифровая обработка сигналов. 2015. №. 1. С. 61-65

22. Shan C., Gong S. Facial Expression Based On Local Binary Patterns: A Comprehensive Study // Image And Vision Computing. 2017(6). - 2009. P. 803-816.

23. Histogram Comparison // OpenCV. URL: https://docs.opencv.org/3.4/d8/dc8/tutorial_histogram_comparison.html (дата обращения 25.08.2024).

Информация об авторах

Н. Н. Минакова – д.ф.-м. н., профессор, АлтГу.

Information about the authors

N. N. Minakova – Doctor of Physico-mathematical Sciences, Professor, AltSU.