

Научная статья
05.16.09 – Материаловедение (по отраслям) (технические науки)
УДК 541.64
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.024

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПОЛИМЕРА НА РАЗМЕРНОСТЬ МИНКОВСКОГО ПРИ ОЦЕНКЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наталья Николаевна Минакова

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

Аннотация. Рассматривается взаимосвязь «структура–свойства» резистивных полимерных композиционных материалов, применяемых в изделиях для электроустановок, по электронно-микроскопическим снимкам изображения структуры.

Изучались наполненные техническим углеродом каучуки с различными материалами связующей основы. В качестве параметра для оценки вклада полимера в формирование свойств применен фрактальный параметр размерность Минковского. Использована технология обработки изображения структуры с помощью моделей YUV и Otsu.

Экспериментально обоснована зависимость размерности Минковского от вида полимера. Для рассматриваемых материалов она уменьшается от кристаллического каучука в качестве связующей основы к аморфному. Величина размерности Минковского сопоставлялась со значением объемного электрического сопротивления материала, его изменением при набухании в трансформаторном масле, температурным коэффициентом сопротивления. Установлена корреляционная связь между размерностью Минковского и исследуемыми электрофизическими характеристиками материалов. Выявлено, что диапазон изменения параметров различен.

Экспериментально обоснована пригодность фрактального параметра (размерность Минковского) для оценки вклада полимера в формирование величины объемного электрического сопротивления и его стабильности при действии рассматриваемых эксплуатационных факторов. Он может быть использован в качестве оценочного параметра при выборе материала связующей основы.

Ключевые слова: изображение макроструктуры, резистивные полимерные композиционные материалы, наполненные техническим углеродом каучуки, фрактальный анализ, наполненные полимеры, размерность Минковского, объемное электрическое сопротивление, коэффициент нелинейности, температурный коэффициент сопротивления, связующая основа.

Для цитирования: Минакова Н.Н. Влияние вида полимера на размерность Минковского при оценке электропроводящих свойств многокомпонентных материалов // Ползуновский вестник. 2021. № 1. С.173–178 . doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.024.

Original article

IMPACT OF A POLYMER TYPE ON THE MINKOVSKY DIMENSION IN ASSESSMENT OF ELECTRIC CONDUCTIVE PROPERTIES OF MULTICOMPONENT MATERIALS

Natalia N. Minakova

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

Abstract. *In this paper, the structure–property relationship of resistive composite polymers is analyzed, using electron microscope images is analyzed. Carbon black filled polymers with different binders are studied, and the influence of a polymer type on the conductivity is measured using calculated fractal Minkowsky dimension. Microscope images are processed with YUV and Otsy models.*

It is proved experimentally that the value of the calculated Minkowsky dimension parameter decreases when the binders of studied polymers change from crystalline rubber to amorphous rubber. Also, this calculated parameter is matched with volume electrical resistance in normal conditions, with changes of volume electrical resistance due to swelling of a polymer caused by transformer oil, and with temperature resistance coefficient. It is found out that there is a correlational relationship between the calculated Minkowsky dimension and studied electrophysical properties of polymers, and there are different variation ranges of studied parameters. Experiments prove that calculated fractal Minkowsky dimension can be used to estimate the influence of a polymer type on volume electrical resistance and its stability under various operational factors, as well as the suitability of a specific binder for a composite polymer.

Keywords: *macrostructure image, resistive composite polymers, carbon black filled polymers, fractal analysis, filled polymers, Minkowsky dimension, volume electrical resistance, ratio of nonlinearity, temperature coefficient, binder.*

For citation: Minakova, N.N. (2021). Impact of a polymer type on the Minkovsky dimension in assessment of electric conductive properties of multicomponent materials. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 173-178. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.024

В современных условиях необходимо постоянное совершенствование конструкций. Это требует разработки композиционных материалов с регулируемыми энергосберегающими свойствами [1–3].

Как известно, пространственная структура резистивных полимерных композиционных материалов неоднородна: частицы электропроводящего наполнителя, контактирующие через зазоры различной величины, их разброс от отдельной частицы до агломерата с крепкими физико-химическими связями и т. д. [4, 5]. Это вызывает проблемы подбора компонентов материала при их разработке для практических применений.

Для минимизации временных и иных затрат при конструировании материалов с заданными свойствами используются различные подходы. Один из них – выявление оценочного параметра по микрофотографиям структуры. Изображения структуры резистивных композиционных материалов изучаются, например, с помощью фрактального и тек-

стурного подходов [6–8]. Экспериментально установлено, что взаимосвязь «структура–свойства» зависит от характеристик электропроводящего и связующего компонентов [2, 3]. В работе [9] показана возможность использования размерности Минковского для оценки величины объемного электрического сопротивления наполненных техническим углеродом каучуков в зависимости от концентрации электропроводящего наполнителя.

Концентрация электропроводящего наполнителя существенно влияет на вид электропроводящей сетки. Число электропроводящих цепочек наглядно изменяет изображение макроструктуры материала, что упрощает подбор оценочного параметра при регулировании концентрации электропроводящего наполнителя.

Полимер проявляется на изображении макроструктуры резистивных композиционных материалов значительно меньше, чем концентрация электропроводящего наполнителя. Однако технологические, теплофизиче-

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПОЛИМЕРА НА РАЗМЕРНОСТЬ МИНКОВСКОГО ПРИ ОЦЕНКЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ские, механические и другие свойства существенно зависят от вида полимера. Это связано с комплексом процессов в многокомпонентном материале [2, 3, 10]. Вид полимера определяет степень уплотнения наполнителя в связующей основе. Физико-химические процессы также связаны со свойствами связующей основы, которые влияют на формирование межфазных взаимодействий, характер адгезионного взаимодействия, конформационный набор макромолекул у твердой поверхности, молекулярную подвижность, меняющуюся из-за адсорбционного взаимодействия и т. д. [11, 12]. Кристаллический и аморфный полимеры имеют разный характер наполнения техническим углеродом: разный размер зон структуры материала, в которые электропроводящий наполнитель попасть не может и т. д. [11]. Указанные факторы влияют на электрофизические свойства материала [2, 3].

Представляло интерес проверить целесообразность использования размерности Минковского в качестве параметра для оценки вклада полимера в электропроводность резистивного полимерного композиционного материала.

Объектами исследования выбраны наполненные техническим углеродом эластомеры из-за их ресурсосберегающих свойств [2, 11]. В качестве связующей основы использовался бутилкаучук БК-2055, бутадиен-нитрильный каучук СКН-40, бутадиен-метилстирольный СКМС – 30 АРК. Электропроводящий наполнитель – технический углерод П-234. Анализировались микрофотографии материалов при одинаковой концентрации электропроводящего наполнителя (50 весовых частей на 100 весовых частей связующей основы) (рис. 1).

Использован фрактальный анализ [13, 14]. Размерность Минковского рассчитывалась с помощью программы ЭВМ и методики, описанной в [9]. Перевод в бинарное изображение выполнен с применением метода Отсу (Otsu's method), позволяющего применить спектр градаций серого автоматически для каждого изображения с учетом особенности получения микрофотографии [15]. Для выделения сигнала яркости использовалась модель YUV [16].

Сравнивались изображения макроструктуры материалов при одинаковом увеличении. В [9] было показано, что величина размерности Минковского не зависит определяющим образом от выбранного размера окна. Для численных экспериментов далее выбрано окно 50. Проводилась статистическая обработка результатов.

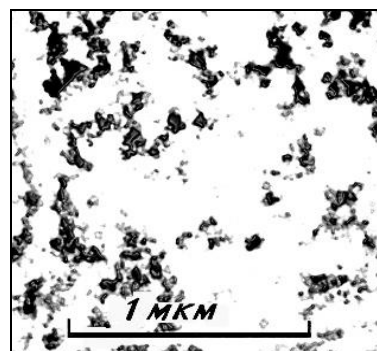


Рисунок 1 – Микрофотография структуры наполненных техническим углеродом каучуков (бутилкаучук БК-2055), электропроводящий компонент П-234

Figure 1 – Micrograph of the structure of rubbers filled with technical carbon (butyl rubber BK-2055), electrically conductive component P-234

Величины размерности Минковского для материалов, отличающихся видом каучука, представлены на рисунке 2. Результаты экспериментов показали, что размерность Минковского меняется в зависимости от вида полимера.

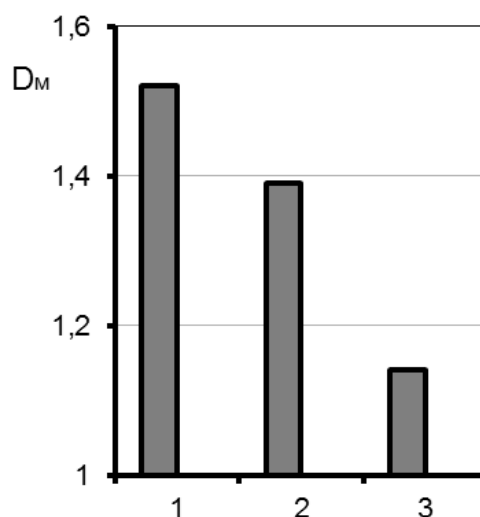


Рисунок 2 – Зависимость размерности Минковского (D_м) от вида каучука: 1 – БК-2055; 2 – СКН-40; 3 – СКМС – 30 АРК

Figure 2 – Dependence of dimension Minkowski (D_м) from the type of rubber: 1 – BK-2055; 2 – SKN-40; 3 – SKMS – 30 ARC

Для изучения взаимосвязи «структура–свойства» значения размерности Минковского (Dm) сопоставлялись со свойствами каучуков (плотность каучука (d), теплостойкость (t), удельная теплоемкость (Cуд), молекулярный вес (M) – таблица 1) и рассматриваемых материалов (таблица 2). Выполнена экспериментальная проверка пригодности размерности Минковского для оценки величины объемного электрического сопротивления и его изменения под действием основных эксплуатационных факторов. Определялись величина удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v), его стабильность при нагреве (температурный коэффициент сопротивления ТКС) и набухании в трансформаторном масле $\Delta\rho_v$ ($t = 120$ часов), коэффициент нелинейности.

Таблица 1 – Свойства исследуемых каучуков [17, 18]

Table 1 – Properties of the investigated rubbers [17, 18]

Вид каучука	d, кг/м ³	t, °C	C _{уд} , кДж/(кг*К)	M, тысяч единиц
Нитрильный	960	100–110	1,97	250–350
Бутилкаучук	910	120	1,94	35–85
Бутадинметилстирольный	920	80–100	1,5–1,9	100–150

Параметры измерялись по стандартным методикам [2]. В таблице 2 представлены результаты для материалов с кристаллическим каучуком БК-2055 и аморфным СКМС-30АРК, т. к. они существенно отличаются характером наполнения полимера [2, 19].

Таблица 2 – Электрофизические характеристики наполненных техническим углеродом каучуков

Table 2 – Electrophysical characteristics of rubbers filled with carbon black

Материал связующей основы	lg ρ_v	ТКС, 1/°C	$\Delta \rho_v$, %	α
БК-2055	0,85	0,013	19	0,82
СКМС – 30АРК	3,2	0,019	34	0,61

Результаты экспериментов показали, что существует обратно пропорциональная зависимость между размерностью Минковского Dm и величиной объемного электрического

сопротивления ρ_v . Параметр реагирует на особенности изображения макроструктуры, связанные с видом связующего компонента.

По результатам выполненных экспериментов анализировалась степень изменения изучаемых параметров. На рисунке 3 показана динамика исследуемых параметров при замене аморфного каучука в качестве связующего материала на кристаллический.

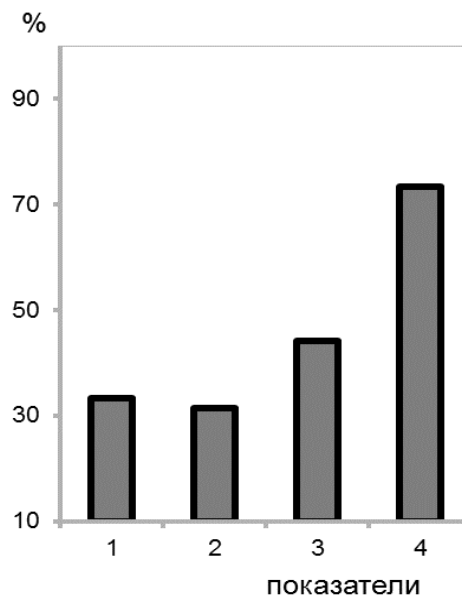


Рисунок 3 – Диапазон изменения параметров при замене аморфного каучука в качестве связующего на кристаллический. Показатели 1 – Dm; 2 – ТКС; 3 – $\Delta\rho_v$; 4 – ρ_v

Figure 3 – Range of parameter variation when replacing amorphous rubber as a binder with a crystalline one.

Indicators 1 – Dm; 2 – TCS; 3 – $\Delta\rho_v$; 4 – ρ_v

Анализ изменения значений ТКС, $\Delta\rho_v$ при набухании и Dm позволяет сделать вывод о том, что параметры изменяются меньше по сравнению с величиной объемного электрического сопротивления (рисунок 3). Диапазон изменения объемного электрического сопротивления значительно превышает диапазон изменения размерности Минковского (рисунок 2) (разница примерно в 2 раза). Можно предположить, что предварительная бинаризация изображения позволяет учесть только часть электропроводящих цепочек. Изменение размера прослойки между электропроводящими частицами способно значительно повлиять на величину объемного электрического сопротивления материала, практически не отражаясь на геометрии макроструктуры. Однако сохраняется закономерность между

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПОЛИМЕРА НА РАЗМЕРНОСТЬ МИНКОВСКОГО ПРИ ОЦЕНКЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

D_m и ρ_v , выявленная в [9] при изучении влияния концентрации наполнителя: при уменьшении объемного электрического сопротивления материала размерность Минковского увеличивается. Степень изменения размерности Минковского при замене материала связующей основы аморфного каучука на кристаллический отличается от диапазона изменения объемного электрического сопротивления при действии эксплуатационных факторов. Однако различие менее существенно, чем для величины ρ_v . Можно предположить следующее. Это связано с тем, что действие эксплуатационных факторов, согласно исследованиям, во многом зависит от степени уплотнения электропроводящего наполнителя в связующей основе, количества зон, в которые наполнитель не попадает, то есть характеристик, которые наглядно проявляются на изображении.

Характеристики полимеров, которые могут влиять на изменение объемного электрического сопротивления при эксплуатационных воздействиях практически одинаковы (таблица 1). Имеет место разница в молекулярном весе. Согласно исследованиям, молекулярные характеристики влияют на реологические свойства полимера, соответственно, характер его наполнения [20, 21].

Выявлено, что размерность Минковского имеет корреляционную связь с коэффициентом нелинейности. Зависимость прямо пропорциональная – коэффициент нелинейности уменьшается при замене кристаллического каучука в качестве связующей основы на аморфный. Диапазон изменения указанных параметров в сравнении с D_m отличается существенно.

Согласно проведенным ранее исследованиям [2, 4], уменьшение коэффициента нелинейности характерно для материалов, у которого увеличивается количество контактов «наполнитель–связующее». Это позволяет считать, что размерность Минковского может служить косвенной характеристикой изменения структуры полимера, связанной с числом контактов «электропроводящий наполнитель–связующая основа». Например, для саморегулирующихся нагревателей, где количество контактов через связующую основу должно превышать количество непосредственных контактов между частицами электропроводящего наполнителя, можно рекомендовать выбирать полимер (при прочих равных условиях), у которых размерность Минковского меньше.

Представленные в работе результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Фрактальный параметр (размерность Минковского), полученный на изображениях макроструктуры, наполненных техническим углеродом каучуков, изменяется в зависимости от вида материала связующей основы.

2. Размерность Минковского и объемное электрическое сопротивление материалов с разными каучуками в качестве связующей основы имеют обратно пропорциональную зависимость.

3. При замене аморфного каучука в качестве связующей основы на кристаллический объемное электрическое сопротивление меняется значительно больше, чем размерность Минковского и изменение объемного электрического сопротивления при рассмотренных эксплуатационных воздействиях.

4. Для повышения стабильности объемного электрического сопротивления при высоких температурах и агрессивных средах между композитами, отличающимися видом материала связующей основы, целесообразно выбирать материала с более высоким значением размерности Минковского.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
3. Крикоров, В.С. Электропроводящие полимерные материалы / В.С. Крикоров, Л.А. Колмакова. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 176 с.
4. Minakova N.N., Ushakov V.Ya. Stochastic and deterministic modeling of spatially oriented structures in dispersion-filled polymers // *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A.* – 2000. – Т. 42. – № 9. – С. 1552–1553.
5. Минакова Н.Н. Моделирование процессов эксплуатационных воздействий для дисперсно-наполненных полимеров // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2000. – Т. 43. – № 1. – С. 42–45.
6. Козлов Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ / Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. – Москва: Альянстрасдат, 2008. – 363 с.
7. Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Изменение структуры полимерной матрицы в дисперсно-наполненных композитах: фрактальная трактовка // *Механика композитных материалов.* – 2004. – Т. 40. – № 6. – С. 827–834.
8. Минакова Н.Н., Ушаков В.Я. Текстурированный анализ дисперсной структуры композитных эластомеров с модифицированным углеродным наполнителем // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2002. – Т. 45. – № 2. – С. 80–83.
9. Минакова Н.Н. Текстурированно-фрактальная оценка макроструктуры наполненных полимеров при изменении концентрации проводящего компонента // *Ползуновский вестник.* – 2019. – № 1. – С. 176–180. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.01.032

10. Тарер А.А. Физико-химия полимеров. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.
11. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М. : Химия, 1991. – 260 с.
12. Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. – Нальчик : Полиграфсервис. – Т. 2002. – 288 с.
13. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ структуры и свойств межфазных слоев в дисперсно-наполненных полимерных композициях // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2002. – Т. 8. – № 1. – С. 111–149.
14. Кроновер Р.М. Фракталы и Хаос в динамических системах : Основы теории. – М. : Постмаркет, 2000. – 352 с.
15. URL: <https://ssl4799.websiteseguro.com/swge5/PROCEEDINGS/PDF/CBA2016-0853.pdf>. [Электронный ресурс]. (Дата обращения 21.01.2021).
16. URL : <http://www.labbookpages.co.uk/software/imgProc/otsuThreshold.html>. [Электронный ресурс]. (Дата обращения 21.01.2021).
17. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т.1 / под ред. В. А. Каргина. – М. : Сов. энциклопедия, 1972. – 1196 с.
18. URL : <https://www.chem21.info/info/312232/> [Электронный ресурс]. (Дата обращения 21.01.2021).
19. Усиление эластомеров : сб. ст. / Под ред. Дж. Крауса. – М. : Химия, 1968. – 484 с.
20. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М., Химия, 1977. – 439 с.
21. Вострокнутов, Е.Г. Реологические основы переработки эластомеров / Е.Г. Вострокнутов, Г.В. Виноградов. – М. : Химия. – 1988. – 198 с.

Информация об авторах

Н. Н. Минакова – доктор физико-математических наук, профессор Алтайского государственного университета.

REFERENCES

1. Lyukshin, B.A. & others. (2017). *Dispersed-filled polymer composites for technical and medical purposes*. A.V., Gerasimov [Ed.]. Novosibirsk : Publishing house of the SB RAS. (In Russ.).
2. Gul, V.E. & Shenfil L.Z. (1984). *Electrically conductive polymer compositions*. Moscow: Chemistry. (In Russ.).
3. Krikorov, B.C. & Kolmakova, L.A. (1984). *Electrically conductive polymeric materials*. Moscow: Energoatomizdat. (In Russ.).
4. Minakova, N.N. & Ushakov V.Ya. (2000). Stochastic and deterministic modeling of spatially oriented structures in dispersion-filled polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya A*. 42(9), 1552–1553. (In Russ.).
5. Minakova, N.N. (2000). Modeling of processes of operational influences for dispersed – filled polymers. *Vestnik of higher educational institutions of physics*, 43(1), 42–45. (In Russ.).
6. Kozlov, G.V., Yanovskiy, Yu.G. & Kamet, Yu.N.

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

Статья поступила в редакцию 04.02.2021; одобрена после рецензирования 26.02.2021; принята к публикации 03.03.2021.

The article was received by the editorial board on 04 Feb 21; approved after reviewing on 26 Feb 21; accepted for publication on 03 Mar 21.

(2008). *Structure and properties of dispersion-filled polymer composites: fractal analysis*. Moscow : Alyanstransatom. (In Russ.).

7. Kozlov G.V. & Lipatov Yu.S. (2004). Changes in the structure of the polymer matrix in dispersed-filled composites: fractal interpretation. *Mechanics of composite materials*, 40(6), 827–834.

8. Minakova, N.N. & Ushakov, V.Ya. (2002). Texture analysis of the dispersed structure of composite elastomers with a modified carbon filler. *Vestnik of higher educational institutions of physics*, 45(2), 80–83.

9. Minakova, N.N. (2019). Texture-fractal assessment of the macrostructure of filled polymers with a change in the concentration of the conductive component. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 176–180. (In Russ.). DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.01.032.

10. Tager, A.A. (2007). *Physical chemistry of polymers*. Moscow.: Scientific world. (In Russ.).

11. Lipatov & Yu.S. (1991). *Physicochemical bases of polymer filling*. Moscow: Chemistry.

12. Aloev, V.Z. & Kozlov, G.V. (2002). *Physics of orientation phenomena in polymeric materials*. Nalchik : Polygraphservice. (In Russ.).

13. Kozlov, G.V., Yanovskiy, Yu.G. & Lipatov, Yu.S. (2002). Fractal analysis of the structure and properties of interphase layers in dispersed-filled polymer composites. *Mechanics of composite materials and structures*, 8(1), 111–149. (In Russ.).

14. Kronover, R.M. (2000). *Fractals and Chaos in Dynamical Systems : Fundamentals of Theory*. Moscow.: Postmarket. (In Russ.).

15. 11-й Innovation and Entrepreneurship (ECIE). (2016). Retrieved from <https://ssl4799.websiteseguro.com/swge5/PROCEEDINGS/PDF/CBA2016-0853.pdf>.

16. The Lab Book Pages. An online collection of electronics information. Retrieved from <http://www.labbookpages.co.uk/software/imgProc/otsuThreshold.html>.

17. *Encyclopedia of Polymers. In 3 volumes*. (1972). Vol. 1. V.A. Kargin [Ed.]. Moscow.: Sov. encyclopedia. (In Russ.).

18. Chemist's Handbook 21. Chemistry and chemical technology Retrieved from <https://www.chem21.info/info/312232>. (In Russ.).

19. Strengthening of elastomers: collection of articles. (1968). J. Kraus [Ed.]. Moscow.: Chemistry. (In Russ.).

20. Vinogradov, G.V. & Malkin, A.Ya. (1977). *Polymer rheology*. Moscow.: Chemistry. (In Russ.).

21. Vostroknutov, E.G. & Vinogradov, G.V. (1988). *Rheological bases of elastomer processing* Moscow.: Chemistry. (In Russ.).

Information about the authors

N. N. Minakova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of Altai State University.