

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

УДК 541.64

*Е.А. АБРАМЕНКО, Н.Н. МИНАКОВА***ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
ПО ТЕКСТУРНОЙ КАРТИНЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ МАКРОСТРУКТУРЫ**

Приведены результаты исследования структуры полимерных композиционных материалов, полученные при использовании текстурного подхода и математических методов обработки изображений макроструктуры. Предложенный подход к измерению текстурных параметров позволяет изучать влияние вида и концентрации наполнителя на свойства материала.

Ключевые слова: структурные исследования, текстурный анализ, композиционный материал, электрическая прочность, преобразование Фурье.

Введение

В высоковольтной технике среди изоляционных материалов широкое применение находят полимеры, в частности полиэтилен (ПЭ). К ним предъявляются высокие требования по электрофизическим и механическим свойствам (электрической прочности, диэлектрической проницаемости, прочности на растяжение, трещиностойкости и т.д.). С целью повышения этих характеристик и обеспечения стабильности свойств при эксплуатационных воздействиях в полиэтилен добавляют различные нано- и субразмерные порошки [1]. Сформированный таким образом композиционный материал обладает улучшенными эксплуатационными свойствами. Однако при этом значительно затрудняется изучение и оценка свойств на стадии создания материала.

Основным фактором, определяющим совокупность свойств наполненных полимеров, как известно, является его надмолекулярная структура [2]. Поэтому была выдвинута гипотеза о том, что изучать изменения структуры и свойств материала за счет использования различных наполнителей можно по текстурной картине изображения макроструктуры путём измерения параметров сформированной текстуры и специально разработанной системы обработки полученных данных. Она подтверждена при изучении взаимосвязи «структура – свойства» для полиэтилена, наполненного наноразмерными порошками [3]. Электрическая прочность полиэтилена оценивалась в зависимости от концентрации и вида наполнителя. В проведенных исследованиях концентрация наполнителя менялась незначительно (до 5 %), так как основной эффект влияния на макроструктуру был связан с активностью поверхности наполнителя.

Вместе с тем для улучшения электрофизических свойств апробированы и другие рецептурные решения, где эффект влияния на свойства в значительной степени определяется концентрацией наполнителя. К ним относится, например, использование наполнителя с высокой величиной диэлектрической проницаемости (концентрация увеличивается до 40 %) [4]. Такое высокое наполнение может определяющим образом изменить текстуру изображения макроструктуры.

Целью данной работы является оценка возможности применения текстурного подхода к изучению свойств полиэтилена, регулируемых изменением концентрации наполнителя в широком диапазоне.

1. Методы и результаты исследования

Объектом исследования выбран полиэтилен высокого давления. В качестве наполнителя использовался цирконат-титанат свинца (ЦТС), способный изменять электрофизические свойства ПЭ, в частности величину диэлектрической проницаемости [4]. Концентрация ЦТС изменялась следующим образом: 10, 30 и 40 % (объемных). Концентрация, равная 40 %, является максимально возможной для выбранных объектов исследования, так как при более высоком содержании ЦТС использование данного полимера становится затруднительным и нецелесообразным [4].

Изучались изображения, полученные с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000 при различных увеличениях (150, 500, 1800, 5000 и 10000 раз). На **рис. 1** в качестве примера при-

ведено изображение макроструктуры ПЭ с концентрацией ЦТС 10 % (а) и его текстурная картина (б).

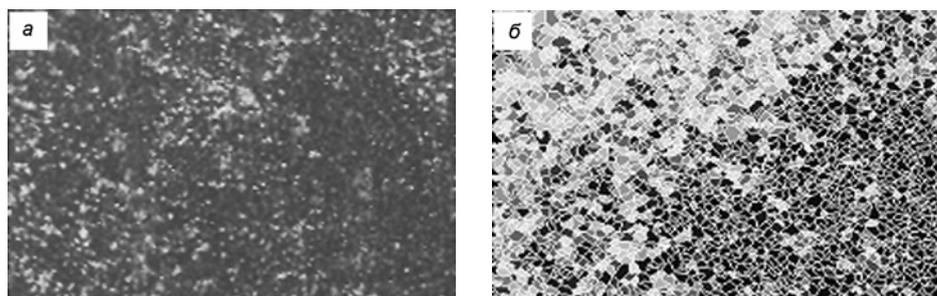


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок полиэтилена с концентрацией ЦТС 10 % (а) и его текстурная картина (б). $\times 1800$

Границы объектов выделялись методом водораздела. Текстурная картина исследуемых изображений представляла собой результат перевода в черно-белое изображение, полученное путём разделения исходного снимка на области с определённой текстурой. Каждой из областей присваивался числовой индекс. Для периодически повторяющихся участков различной текстуры определялось преобразование Фурье [5]. На первом этапе к значениям матриц текстурного изображения было применено двумерное преобразование Фурье. Получаемый фурье-спектр позволил проводить качественную интерпретацию текстуры. Например, изображения, имеющие большое количество различных текстурных перепадов, обладают более мелкими текстурными областями [3]. На втором этапе при помощи разработанного алгоритма проводилась математическая обработка фурье-спектра, позволяющая привести его к виду, удобному для интерпретации и сопоставления со значениями физических величин. Предложен числовой параметр (обозначенный как F_r). Исходя из поставленных задач, в качестве параметра F_r выбрана величина стандартного отклонения по матрице преобразования Фурье, так как данная величина характеризует «разброс» значений в матрице, что достаточно полно отражает распределение текстур в пространстве объекта.

Полученные данные по величине текстурного признака F_r для выбранных объектов исследования представлены на рис. 2.

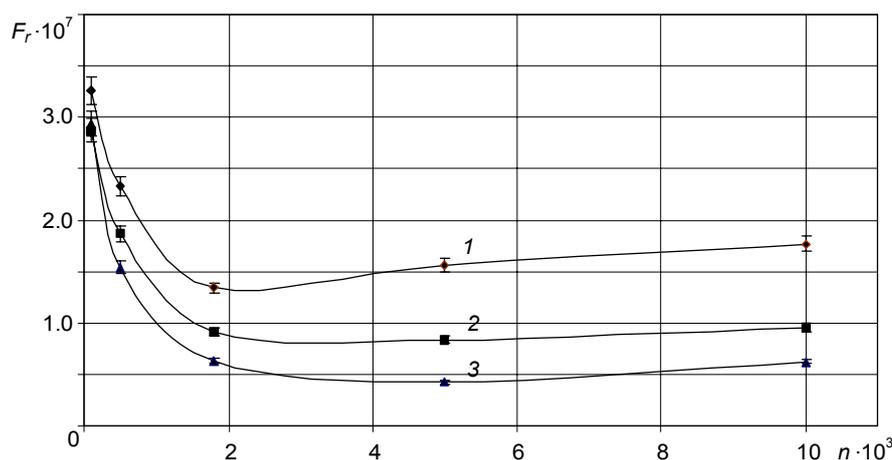


Рис. 2. Зависимость величины параметра F_r от степени увеличения микроскопических изображений при различных концентрациях наполнителя: кр. 1 – 10 %, кр. 2 – 30 %, кр. 3 – 40 %

Установлено, что предложенный параметр F_r реагирует на кратность увеличения изображения: точность разделения структур тем выше, чем больше значение увеличения съемки. В то же время зависимость выходит на насыщение – увеличение электронно-микроскопического изображения в 2 раза практически не влияет на значение параметра F_r (рис. 2). При увеличении концентрации наполнителя параметр F_r уменьшается (рис. 3).

Величина текстурного параметра сопоставлялась с электрофизическими характеристиками наполненного полиэтилена [4]. Проведенный эксперимент показал, что диэлектрическая прони-

цаемость возрастает с увеличением концентрации наполнителя. Между параметром F_r и диэлектрической проницаемостью имеет место обратно пропорциональная зависимость (рис. 3).

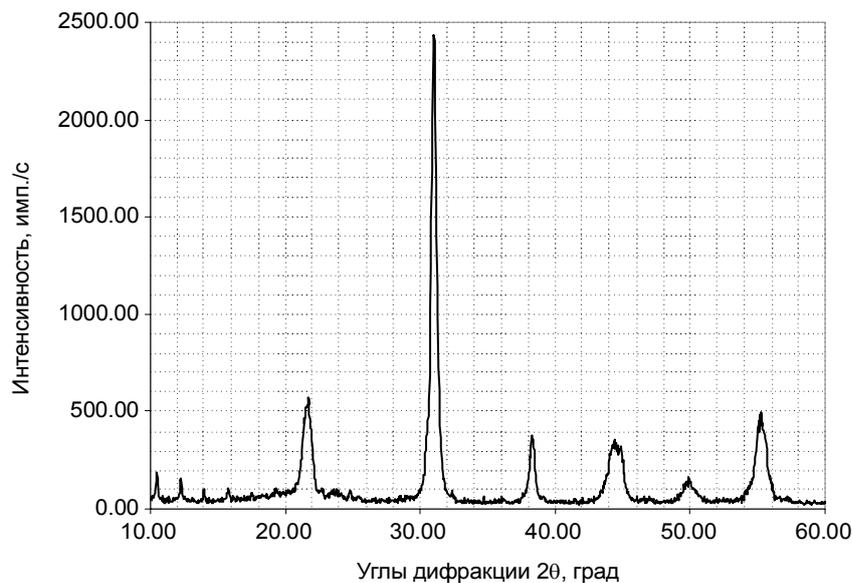


Рис. 3. Рентгенограмма полиэтилена высокого давления с концентрацией ЦТС, равной 10 %

2. Анализ результатов и выводы

Для оценки физической природы результатов измерений по текстурной картине привлечены литературные данные по структуре и свойствам материалов, выбранных в качестве объекта исследования. Как известно, в наполненных полимерных материалах можно выделить следующие основные структуры: полимерную матрицу, включающую кристаллическую и аморфную компоненты в различных соотношениях, зависящих от вида матрицы, наполнитель и межфазную структуру, формируемую за счет взаимодействия наполнителя и матрицы [2]. Примененный в изучаемых объектах наполнитель представляет собой кристаллическое соединение [4]. Поэтому четко выраженная зависимость F_r от концентрации наполнителя позволяет предполагать, что параметр реагирует на характер распределения кристаллической и аморфной областей в многофазной структуре.

Предположение о влиянии кристалличности материала на предложенный параметр проверялось при помощи рентгенографических методов исследования. На рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 были получены рентгенограммы для выбранных объектов исследования. Изучение рентгенограмм по методике [6] показало, что кристаллическая часть составляет: для ПЭ с концентрацией наполнителя 10 % – 91 % от общей массы, для 30 % – 94 % и для 40 % – 98,5 %. На рис. 3 в качестве примера представлена рентгенограмма образца при концентрации наполнителя 10 %.

Сопоставление полученных данных с результатами анализа текстурной картины изображения макроструктуры показало, что величина F_r монотонно уменьшается при возрастании кристаллической части в структуре наполненного полиэтилена. Поэтому можно полагать, что по текстурной картине выделяются структурные изменения, обусловленные перераспределением расположения участков основных структурных компонентов (в рассматриваемом случае доминирующей кристаллической части в полимере).

Характер взаимного расположения кристаллической и аморфной части в структуре наполненного полимера определяющим образом влияет на электрофизические свойства [2]. Поэтому предложенный параметр, имея структурную природу, может быть использован для исследования свойств наполненного полиэтилена. Становится возможным оценивать значения физических свойств, зависящих от содержания кристаллической фазы в композиционном материале. К таким параметрам можно отнести электрическую прочность, диэлектрическую проницаемость, модуль Юнга, поверхностное напряжение и т.п. [2]. Кроме того, можно оценивать значения параметров

структуры при определённых свойствах. На рис. 4 показаны результаты по диэлектрической проницаемости наполненного полиэтилена.

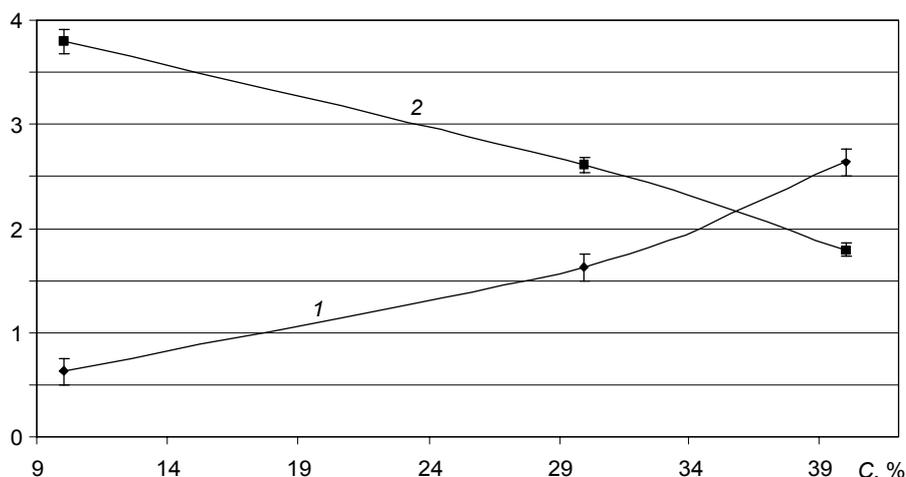


Рис. 4. Зависимость средневзвешенных значений диэлектрической проницаемости ε (кр. 1) и параметра F_r (кр. 2) от концентрации

Таким образом, по текстурной картине изображений макроструктуры наполненного полиэтилена можно изучать его свойства. Полученные в работе результаты и данные, изложенные в [3], показывают, что можно оценивать происходящие изменения в структуре наполненного ПЭ с широким спектром наполнителей и их концентраций. Предложенный алгоритм обработки фурье-спектров позволяет использовать для анализа спектральную картину, отражающую периодичность распределения различных текстур, а также свести всю матрицу данных к одному параметру для оценки взаимосвязи с физическими характеристиками. Параметр F_r , измеряемый по текстурной картине, опирается на физическую модель структуры наполненного полимера, выделяет его основные фазовые компоненты и описывает их периодичность на изображении макроструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каца Г. С., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: пер. с англ. – М.: Химия, 1981.
2. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.
3. Абраменко Е.А., Минакова Н.Н., Ушаков В.Я. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 7. – С. 41–45.
4. Ткаченко С.Н., Гефле О.С., Лебедев С.М. // Изв. Томского политехнического университета. – 2008. – № 2. – С. 94–98.
5. Прэтт Э. Цифровая обработка изображений: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 312 с.
6. Описание и примеры работы с дифрактометром Shimadzu XRD-7000: <http://www.shimadzu.ru/brochures/C141-E006B-xrd-7000.pdf>.

Алтайский госуниверситет, г. Барнаул, Россия
E-mail: minakova@asu.ru

Поступила в редакцию 10.12.09.