

УДК 675.08.675.02

**ГРАФІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОСТОРОВОГО РОЗПОДІЛУ ЧАСТИНОК
СТРУМОПРОВІДНИХ НАПОВНЮВАЧІВ У ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ**

Д.С. НОВАК, Ю.О. БУДАШ, В.В. ПАХАРЕНКО,

Н.М. БЕРЕЗНЕНКО, В.О. ПАХАРЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну МОН України

Запропоновано метод графічного моделювання просторового розподілу частинок струмопровідних наповнювачів в полімерній матриці. Побудовано карти ліній рівнів щільності розподілу частинок у композиційних плівках на основі поліетилену високого тиску, які містять 5% металевих наповнювачів різної природи. Показано, що за однакових умов отримання, ймовірність утворення безперервних структур струмопровідного наповнювача, а відповідно і його концентрація, яка відповідає перколяційному порозу, залежить від його природи

Одним із способів створення струмопровідних полімерних матеріалів є введення в матричний полімер дрібнодисперсних металевих наповнювачів [1–3]. При цьому, за деякою граничною концентрацією, спостерігається різке збільшення електропровідності композиції (перколяційний перехід) [3].

Існування перколяційного порогу пов'язано з утворенням нескінченних зв'язних структур (кластерів), що складаються з окремих елементів, концентрація частинок у якому вища, ніж для плівки в цілому. За рахунок більш високої концентрації частинок у кластері забезпечується їх контакт, що і призводить, у кінцевому рахунку, до підвищення електропровідності композиції.

Концентрація металевих наповнювачів, яка відповідає перколяційному порозу, залежить від таких чинників:

1. Геометричні характеристики частинок наповнювача (їх розмір та форма), та їх розподіл за цими показниками.
2. Умови процесу змішування полімеру та наповнювача (спосіб змішування, температура, тривалість, зусилля зсуву).
3. Можливість агрегації та (або) руйнування частинок наповнювача при механічному впливі на композицію в процесі змішування.
4. Величина взаємодії між частинками наповнювача, на межі поділу наповнювач-полімерна матриця та їх співвідношення.
5. Умови охолодження композиції, а також вплив наповнювача на процес структуроутворення в полімерній матриці.

Просторовий розподіл частинок наповнювача в матриці, який має місце в композиції, буде визначатися всіма вищезазначеними чинниками.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження є композиційні плівки на основі поліетилену високого тиску, що вміщують струмопровідні металеві наповнювачі різної природи.

На теперішній час для опису структури перколяційного кластеру запропоновано декілька геометричних моделей, які ґрунтуються на представленні кластера як ґратки з взаємозв'язаними вузлами

або фракталу визначеної розмірності [3]. В той же час такі моделі не враховують полідисперсність розмірів і форми частинок, а також особливості отримання композицій.

Раніше було показано [4], що при одному й тому ж об'ємному наповненні композиційних плівок, різні типи струмопровідних наповнювачів призводять до утворення структур, що мають помітні відмінності в характері розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці.

Існуюча залежність порогу перколяції від форми частинок і типу їх просторового розподілу (випадкового або регулярного) показана в роботі [5].

Це вказує на актуальність вивчення і моделювання структури конкретних композицій, отриманих в умовах, близьких до промислових.

Постановка завдання

Провести моделювання та аналіз полімерних систем, які містять струмопровідний наповнювач, з метою оптимізації його вмісту, який відповідає перколяційному порогу, з урахуванням ймовірності-концентраційної природи останнього.

Результати та їх обговорення

Як вихідні зразки, при побудові моделей в даній роботі застосовували мікрофотографії розподілу частинок алюмінію, міді та бронзи (5 % об.) в поліетиленовій матриці (поліетилен високого тиску марки 16803-070, далі – ПЕ). Характеристики частинок і спосіб отримання композицій наведено в [4].

Побудова моделей ґрунтувалась на методі аналізу зображень [6], двомірної сплайн-інтерполяції отриманих даних і подальшого формування карт ліній рівнів щільності розподілу наповнювача на площині.

Методика складалася із таких етапів.

1. Отримання цифрових зображень структури композиційних плівок у світлі, що проходить.
2. Опрацювання цифрових зображень.
3. На цьому етапі проводилось виділення об'єктів, що відносяться до досліджуваних елементів структури шляхом порівняння інтенсивності кольору в кожному пікселі зображення з заданим діапазоном значень цього показника. Результатом цієї дії було створення бінарних зображень структури композиційних плівок, на яких значення біта 1 відповідає елементам структури, а значення 0 – елементам фону (рис. 1).
4. Кластерний аналіз опрацьованих зображень.

Під час цього аналізу виконувалось умовне розбиття зображення на кластери (кількість кластерів, що використовувалось в роботі, – 2500) і визначення кількості пікселів в кластері зі значенням біта 1 [7]. Відносна концентрація наповнювача у даному кластері вираховувалась як відносна доля таких пікселів у загальній площі кластера. З іншого боку, отримані значення можна розглядати як вірогідність знаходження частинок наповнювача в зоні, що аналізується.

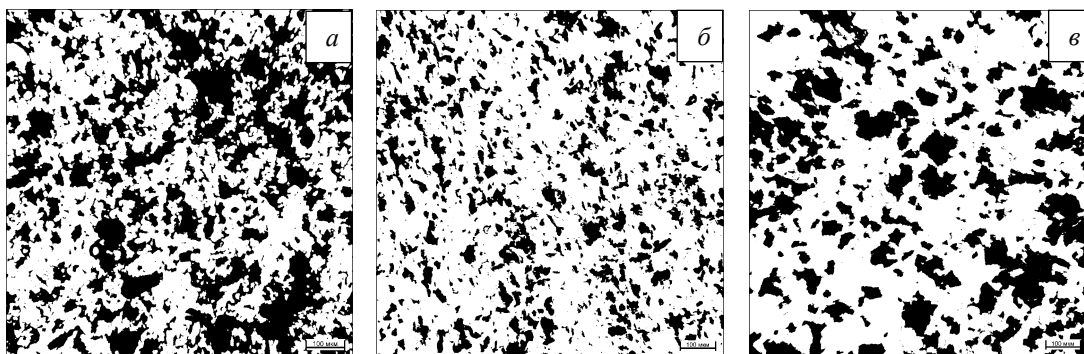


Рис. 1. Бінарні зображення структури композиційних плівок на основі ПЕ, що вміщують 5% електропровідного наповнювача: *a*– алюміній; *б*– мідь; *в*– бронза

5. Генерування двомірної матриці.

Отримані значення концентрацій перетворювали у двомірну матрицю, розмір якої відповідає поділу зображення на ділянки при кластерному аналізі. В даній роботі розмір матриці становив 50x50. Елементи матриці відповідали відносній концентрації наповнювача у кожному кластері зображення, що аналізується.

6. Побудова діаграми поверхні.

Для побудови використовували значення елементів отриманої двомірної матриці. В роботі застосовували алгоритм двомірної інтерполяції поліномом п'ятого ступеня для Z значень, нерівномірно розподілених в X – Y площині, який запропоновано Akima [8]. Двомірна сплайн-інтерполяція призводить до побудови поверхні $z(x, y)$, яка проходить через масив точок, що описує сітку на координатній площині (x, y) . Поверхня створюється частинами двомірних сплайнів, які є функціями (x, y) і мають безперервні перші та другі похідні по обом координатам [8]. На рис. 2 наведено приклад діаграми щільності розподілу наповнювача в композиційній плівці 95% ПЕ + 5% Al, яка отримана за алгоритмом Akima.

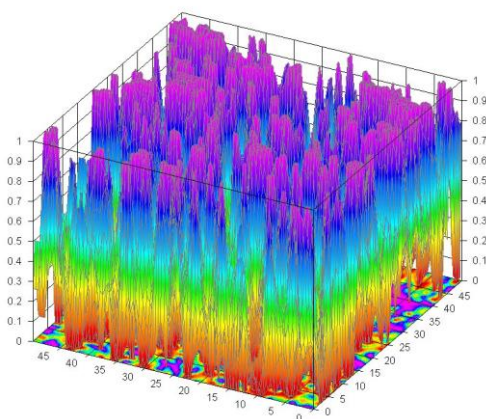


Рис. 2. 3D-діаграма щільності розподілу наповнювача в композиційній плівці 95% ПЕ + 5% Al, яка отримана шляхом інтерполяції вихідних значень поверхневої концентрації за алгоритмом Akima [8]

7. Побудова карти ліній рівнів щільності розподілу наповнювача в композиції.

Отримання карти ліній рівнів щільності розподілу (ймовірнісної концентрації) наповнювача в композиції проводять шляхом проєкції графіка поверхні на двомірну площину. При цьому значення

поверхні в термінах змінної Z зображують за допомогою областей різноманітних відтінків на X - Y діаграмі розподілу.

Вихідні карти ліній рівнів для систем, які досліджувались у роботі наведено на рис. 3, а, б, в, г. З аналізу цих зображень випливає, що щільність розподілу наповнювача характеризується достатньо широким розкидом в інтервалі від 0 (область відсутності наповнювача) до 1 (області, які повністю заняті наповнювачем).

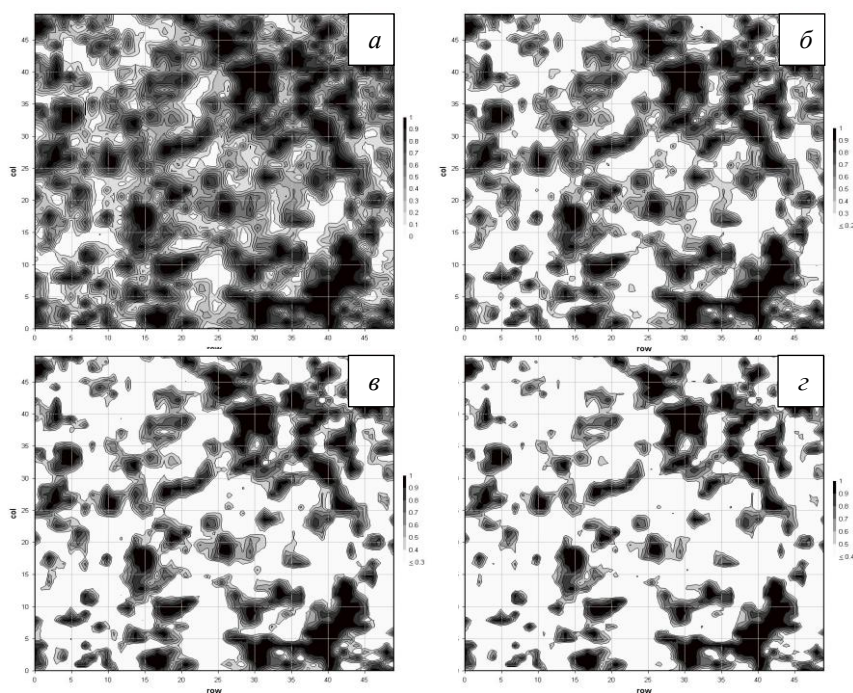


Рис. 3. Карти ліній рівнів концентрації наповнювача для модельних систем, які відповідають композиційній плівці 95% ПЕ + 5% АІ, при різних нижніх порогових значеннях концентрації: а) 0; б) 0.2; в) 0.3; г) 0.4

При зміні нижньої границі рівнів, які зображені на карті, можна оцінити ймовірність утворення безперервного (в межах області спостереження) кластера, з концентрацією, яка вище деякого значення. Збільшення нижнього порога дозволяє виділити ділянки з найбільшою ймовірнісною концентрацією наповнювача.

Із аналізу контурних діаграм, які наведено на рис. 3–5 (б–г), випливає, що для системи ПЕ-АІ безперервність концентраційного поля реалізується при нижній границі не більше 0.3, тоді як для систем ПЕ-Сu і ПЕ-Вг граничне значення нижньої границі не перевищує 0.1. При збільшенні нижньої границі рівнів вище цих значень, безперервність концентраційного поля для досліджуваних систем не спостерігається.

Запропонований метод дає можливість візуально відстежити рівень ймовірності утворення безперервного кластера для конкретного випадку розподілу частинок струмопровідного наповнювача в полімерній матриці.

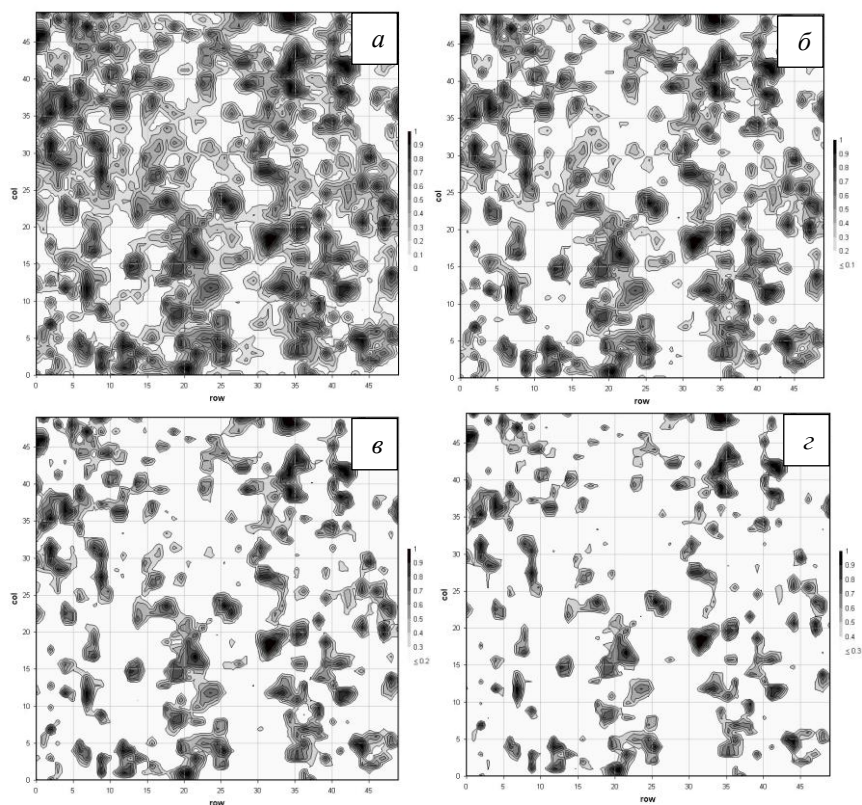


Рис. 4. Карти ліній рівнів концентрації наповнювача для модельних систем, які відповідають композиційній плівці 95% ПЕ + 5% Си, при різних нижніх порогових значеннях концентрації: а) 0; б) 0.1 в) 0.2 г) 0.3

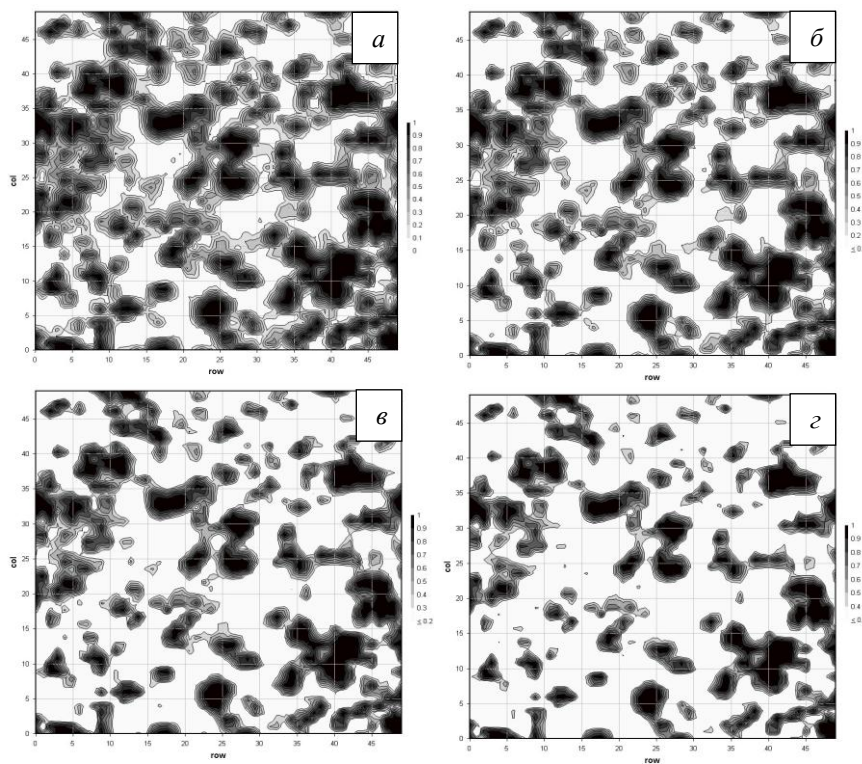


Рис. 5. Карти ліній рівнів концентрації наповнювача для модельних систем, які відповідають композиційній плівці 95% ПЕ + 5% Вг, при різних нижніх порогових значеннях концентрації: а) 0; б) 0.1 в) 0.2 г) 0.3

Проведений аналіз модельних систем показує, що при однакових умовах змішування, ймовірність утворення безперервних струмопровідних структур залежить від типу наповнювача і суттєво вища для системи ПЕ-Al, ніж для систем ПЕ-Cu і ПЕ-Br. Можна очікувати, що аналогічні закономірності будуть проявлятися в розглянутих композиціях і при концентрації наповнювача, що відповідає перколяційному порогу.

Висновки

1. Запропоновано метод графічного моделювання просторового розподілу частинок струмопровідного наповнювача в полімерній матриці.

2. За допомогою даного методу побудовано карти ліній рівнів щільності розподілу наповнювачів різної природи в композиційних плівках на основі ПЕ.

3. Показано, що за однакових умов отримання композиційних плівок, ймовірність утворення безперервних структур частинками струмопровідного наповнювача, а відповідно і його концентрація, яка буде відповідати перколяційному порогу, залежить від природи наповнювача.

ЛІТЕРАТУРА

1. Functional Fillers for Plastics. Ed. Marino Xanthos. John Wiley & Sons, 2010 – p. 531.
2. Metal-Filled Polymers: Properties and Applications. Ed. S K Bhattacharya. CRC Press, 1986 – p. 376.
3. Тарасевич Ю.Ю. Перколяція: теорія, приложення, алгоритми. 2002. – 112 с.
4. Новак Д.С., Будаш Ю.О., Пахаренко В.В., Пахаренко В.О. Поліетиленові композиції, що вміщують струмопровідний наповнювач. Структурно-морфологічні властивості // Хімічна промисловість України. – 2011. – №5. – с. 35 – 44.
5. Ye.P. Mamunya et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. - European Polymer Journal 38 (2002) p.1887–1897.
6. Image Processing and Pattern Recognition: Fundamentals and Techniques. Frank Y. Shih John Wiley & Sons, 2010 – p. 537.
7. Malutin Dmitry. Cluster analysis (Image Segmentation) program 21-10-2007 (Personal Communication). <http://xaraxtv.at.tut.by/>.
8. Hiroshi Akima. Bivariate Interpolation and Smooth Surface Fitting for Irregularly Distributed Data Points. – Journal ACM Transactions on Mathematical Software, Volume 4 Issue 2, June 1978 Pages: 148–159.

Надійшла 16.03.2012