

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.6.4>

УДК 004.932.2

НОВАК Д. С., МАРИНЯКА К. А.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

РОЗРОБЛЕННЯ ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ОЦІНЮВАННЯ ОДНОРІДНОСТІ РОЗПОДІЛУ НАПОВНЮВАЧА В ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ

Мета. Створення програмного забезпечення для оцінювання однорідності розподілу наповнювача в поліетиленовій матриці.

Методика. Розроблення програмного забезпечення проводили з використанням мови програмування Python та бібліотек: PIL, Numpy, Matplotlib, Xlsxwriter. Визначали придатність розробленого програмного забезпечення до застосування шляхом проведення його верифікації. Під час цієї верифікації оцінюванню підлягали поліетиленові композиції, наповнені колоїдним графітом у вигляді пресованих плівок. Для одержання цих композицій було обрано поліетилен марки P6006AD та колоїдний графіт марки С-І. Зразки поліетиленових композицій отримували у дві стадії: 1) отримання стренги методом екструзії; 2) додаткове змішування композиції на дисковому змішувачі та пресування готових композицій у плівку.

Результати. Розроблено програмне забезпечення, яке дозволяє проводити оцінювання однорідності розподілу наповнювача в поліетиленовій матриці. Із його застосуванням встановлено дані щодо залежності коефіцієнта неоднорідності поліетиленових композицій від вмісту колоїдного графіту, за якої збільшення вмісту наповнювача призводить до зменшення цієї неоднорідності. Показано, що такий вплив можна пояснити структуруванням наповнювача в поліетиленовій матриці. Незважаючи на утворення агрегатів у поліетиленових композиціях, значна кількість дрібних колоїдних частинок графіту знаходиться між агрегатним простором. Це призводить до певного вирівнювання концентрації у плівці та знижує її неоднорідність.

Наукова новизна. Визначено вплив вмісту колоїдного графіту на однорідність поліетиленових композицій. Показано, що з підвищенням вмісту графіту від 0 до 20% об. коефіцієнт неоднорідності композиції зменшується від 5,3% до 3,9%, що обумовлене структуруванням наповнювача в поліетиленовій матриці.

Практична значимість. Розроблено програмне забезпечення, яке дозволяє оцінювати однорідність розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці і може бути використане для дослідження якості змішування полімерних композиційних матеріалів.

Ключові слова: поліетилен; колоїдний графіт; композиції; коефіцієнт неоднорідності.

Вступ. Композиційні полімерні матеріали мають широкий спектр практичних застосувань, доступних завдяки великому вибору поєднань різних типів полімерів і наповнювачів, а також ефективних способів отримання і переробки композитів. Останнім часом відзначається зростання інтересу до розробки і дослідженню композиційних матеріалів з однорідним розподілом наповнювачів в полімерній матриці [1].

На теперішній час великий інтерес, як для наукових досліджень, так і для практичних застосувань, представляють електропровідні полімерні композити, що містять мікро- і нанорозмірні вуглецеві наповнювачі різних типів (вуглецеві нанотрубки (ВНТ), графен, вуглецеві волокна (ВВ), високодисперсний графіт (ВГ), технічний вуглець (ТВ), наноалмази (НА), колоїдний графіт (КГ)). Використовуючи вуглецеві наночастинки певного типу в заданих кількостях, за рахунок їх специфічних геометрії і характеристик можна отримати композиційний матеріал з бажаним набором експлуатаційних характеристик [2].

Для оцінювання однорідності розподілу частинок наповнювача в композиційних матеріалах можна використовувати метод сегментації (поділ зображення на області, для яких виконується певний критерій однорідності, наприклад, виділення на зображенні областей приблизно однакової яскравості або відношення кількості пікселів). Поняття області

зображення використовується для визначення пов'язаної групи елементів зображення, що мають певні загальні ознаки (властивості) [3].

Сегментація нетривіальних зображень є одним з найскладніших завдань цифрової обробки зображень. Дуже часто кінцевий результат комп'ютерного аналізу зображень залежить від точності сегментації, тому значну увагу має приділятися підвищенню надійності алгоритму сегментації [4].

Один з основних і найбільш простих способів – це побудова сегментації за допомогою порогу. Порог – це ознака (властивість), яка допомагає розділити шуканий сигнал на класи. Операція порогового поділу базується на зіставленні значення яскравості кожного пікселя зображення з заданим значенням порога. Вибір відповідного значення порогової величини дає можливість виділення на зображенні областей певного виду.

Операція порогового поділу, яка в результаті дає бінарне зображення, називається бінаризація. Метою операції бінаризації є радикальне зменшення кількості інформації, що міститься на зображенні. В процесі бінаризації вихідне півтонове зображення, що має певну кількість рівнів яскравості, перетворюється в чорно-біле зображення, пікселі якого мають тільки два значення – 0 і 1. Оскільки кількість інформації в бінарному зображенні майже на порядок менше ніж у напівтоновому зображенні, то бінарне зображення легше обробляти, зберігати та пересилати [5].

Відсутність програмної реалізації зазначеного вище метода оцінювання однорідності розподілу частинок наповнювача в композиційних матеріалах стримує його широке застосування на практиці, що обумовлює актуальність дослідження, яке висвітлено в цій статті.

Постановка завдання. Мета роботи – створення програмного забезпечення для оцінювання однорідності розподілу наповнювача в поліетиленовій матриці. Для досягнення цієї мети необхідно було провести аналіз джерел інформації для вибору відповідної мови програмування, розробити функції для конвертування вхідних даних у бінарне зображення, кластеризації бінарних зображень і розрахунку коефіцієнту неоднорідності розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці та визначити придатність розробленого програмного забезпечення до застосування шляхом проведення його верифікації.

Результати дослідження. Для розроблення програмного забезпечення, призначеного для оцінювання однорідності розподілу наповнювача в поліетиленовій матриці, використовували мову програмування Python та бібліотеки: PIL, Numpy, Matplotlib, Xlsxwriter.

Функції для розрахунку стандартного відхилення концентрації частинок у кластерах (std), середньої концентрації частинок (avg) наповнювача в поліетиленовій матриці та коефіцієнту неоднорідності (mixingIndex) наведено на рис. 1.

```
def std(block):  
    a = []  
    for i in block:  
        a.append(1 - np.mean(i, dtype=np.float64))  
    return (np.std(a))  
  
def avg(block):  
    a = []  
    for i in block:  
        a.append(1 - np.mean(i, dtype=np.float64))  
    return (sum(a)/len(a))  
  
def mixingIndex(s, p):  
    return ((s/p)*100)
```

Рис. 1. Функції для розрахунку коефіцієнту неоднорідності

За допомогою модуля Image бібліотеки PIL та методу convert отримані з оптичного мікроскопа зображення конвертують в бінарні (рис. 2).

```
def imageToBMP(file, num):  
    img = Image.open(file)  
    bw = img.convert(mode="1", dither=Image.NONE)  
    return bw.save("%s.bmp" % num)
```

Рис. 2. Функція для конвертування зображень у бінарні

Отримані мікрофотографії конвертують у масив даних за допомогою функції loadImage з використанням бібліотеки numpy та методу asarray. Після конвертації відбувається процес розділення масиву даних на під масиви, розмір яких задають за допомогою функції blockImage. Вищезазначені функції наведені на рис. 3.

```
def loadImage(file):  
    img = Image.open(file)  
    img.load()  
    return np.asarray(img)  
  
def blockImage(data, rows, cols):  
    h, w = data.shape  
    rows, cols = int(h / rows), int(w / cols)  
    assert h % rows == 0, "{} rows is not evenly divisible by {}".format(h, rows)  
    assert w % cols == 0, "{} cols is not evenly divisible by {}".format(w, cols)  
    return (data.reshape(h // rows, rows, -1, cols)  
            .swapaxes(1, 2)  
            .reshape(-1, rows, cols))
```

Рис. 3. Функції для конвертування бінарних зображень у масив даних

Для визначення придатності розробленого програмного забезпечення до застосування шляхом проведення його верифікації оцінюванню однорідності підлягали поліетиленові композиції, наповнені колоїдним графітом у вигляді пресованих плівок.

Для отримання цих композитів як полімерна основа було обрано поліетилен високої щільності (ПЕВЩ) чорного кольору (класифікований як PE112), спеціально розроблений для напірних труб Р6006AD зі значенням показника текучості розплаву (ПТР) 0,23 г/10 хв при температурі 190°C, з використанням навантаження 5 кг і вмістом ТВ 2,25%. Для підвищення електропровідності використано КГ марки С-1 з частинками до 4 мкм. Це високодисперсний, малозольний (1,5% – 2,5%) і сухий (вологість до 0,5%) штучний графіт.

Отримання композицій здійснювали за допомогою лабораторного екструдера за температури ~ 210°C. Використання екструзійного обладнання дозволило забезпечити більш рівномірний розподіл компонентів композиції в ПЕВЩ матриці. Для покращення рівномірності розподілу наповнювача в ПЕВЩ композиції використовували лабораторний дисковий змішувач. Після перемішування компонентів, їх поміщали у нагріту прес-форму. Форму з композиційною сумішшю встановлювали в термокамеру для нагрівання та переходу композиції в високопластичний стан. Після термостатування в камері нагрівання протягом (12–15) хв за температури ~ 195°C, композицію пресували під тиском 22 МПа за допомогою лабораторного преса [6]. Рецептний склад досліджуваних композицій наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Рецептурний склад ПЕВЩ композицій

№ композиції	Склад композиції, % об.
1	ПЕВЩ – 90; КГ – 10
2	ПЕВЩ – 85; КГ – 15
3	ПЕВЩ – 80; КГ – 20

Для оцінювання рівномірного розподілу частинок різних типів наповнювачів у плівках використовували кластерний метод аналізу зображень [7] для подальшого статистичного аналізу даних. Для цього методу мікрофотографії плівок умовно поділяли на задану кількість ділянок і визначали концентрацію дисперсної фази в кожному кластері. Рівномірність розподілу частинок у плівках оцінювали за коефіцієнтом неоднорідності (Kn), який є відношенням стандартного відхилення концентрації частинок у кластерах (S) до їх середньої концентрації в зразку (Pm):

$$Kn = (S / Pm) \times 100\%.$$

На рис. 4 показані бінарні мікрофотографії композиційних ПЕНЩ плівок, що містять до 20 об. % наповнювача.

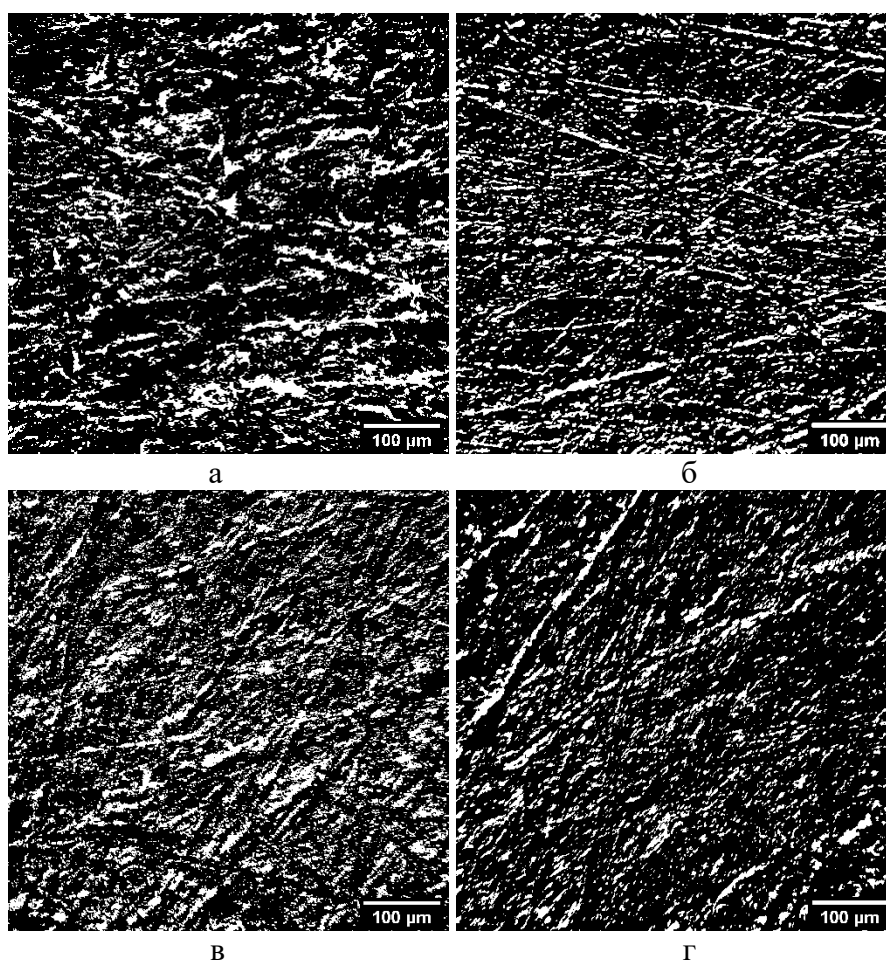


Рис. 4. Мікроскопічні зображення композитних плівок на основі ПЕВЩ, що містять КГ в якості наповнювача: а) 0 об. %; б) 10 об. %; в) 15 об. %; г) 20 об. %

З отриманих мікрофотографій видно, що морфологія плівок і розподіл наповнювача значною мірою залежить від його концентрації. Зразки характеризуються видимою агрегацією частинок наповнювача. Це може бути результатом слабкої взаємодії ПЕНЦ з частинками наповнювача. Попереднє дослідження структури наповнених ПЕ плівок показало, що в процесі формування може відбуватися агрегація наповнювача та його міграція до поверхні плівки [8].

Результати оцінювання рівномірності розподілу частинок наповнювача в ПЕВЦ композитних плівках наведені на рис. 5. Композиція ПЕ без КГ характеризується найбільшою неоднорідністю розподілу частинок ($K_n \approx 5,2\%$). Неоднорідність ПЕ композиційних плівок, що містять 10 об. % наповнювача, вище ніж для ПЕ композиційних плівок, що містять 15 і 20 об. % наповнювача, але нижче ніж для поліетиленової композиції без КГ. Порівняння даних показує, що плівки, що містять 20 об. % КГ ($K_n \approx 3,9\%$) характеризуються найвищою однорідністю. Нижнє значення K_n для ПЕ композицій, наповнених КГ від 10 до 20 об. %, можна пояснити структуруванням наповнювача в полімерній матриці. Незважаючи на утворення агрегатів у ПЕ плівках, між агрегатними просторами розташовується значна кількість дрібних частинок КГ. Це призводить до певного вирівнювання концентрації в плівці та знижує її неоднорідність [9].

Слід відмітити, що завдяки хорошим електричним характеристикам досліджувані композиції можуть використовуватися, як електропровідні покриття скляних електронно-променевих трубок і магнітних стрічок для запису, для контактів і резисторів в радіотехніці [10].

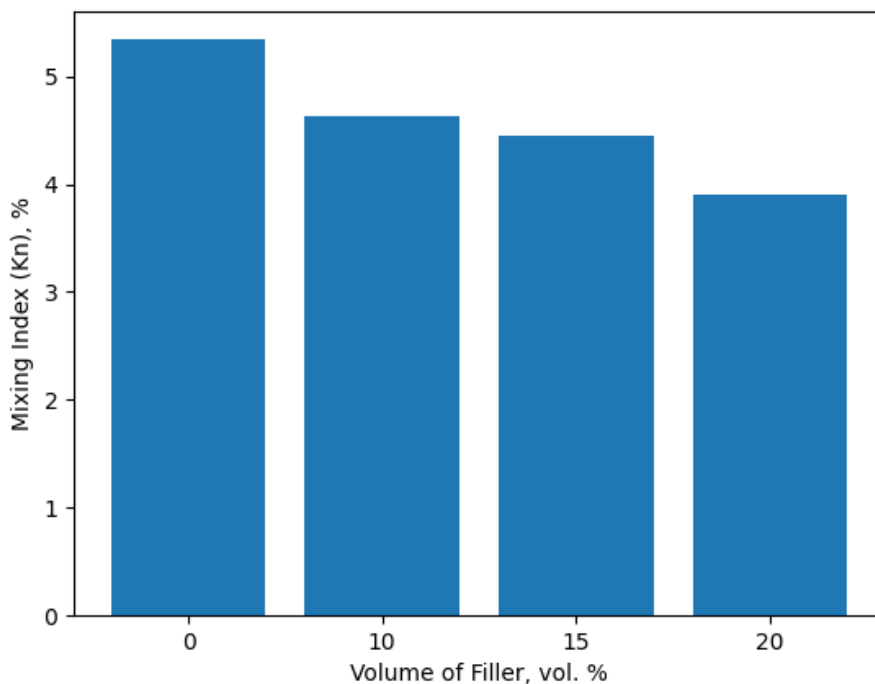


Рис. 5. Гістограма коефіцієнта неоднорідності (K_n) ПЕНЦ композицій від вмісту КГ

Наведені вище результати оцінювання однорідності поліетиленових композицій, наповнених колоїдним графітом у вигляді пресованих плівок, було отримано із застосуванням розробленого програмного забезпечення. Ці результати порівнювали з даними, отриманими за тим же методом оцінювання однорідності без використання комп'ютерної автоматизації. Результати цього порівняння свідчать про придатність створеного програмного забезпечення оцінювання однорідності до практичного застосування.

Висновки. Розроблено програмне забезпечення, яке дозволяє оцінювати однорідність розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці і може бути використане для дослідження якості змішування полімерних композиційних матеріалів. Результати його верифікації свідчать про придатність створеного програмного забезпечення до практичного застосування. Із застосуванням розробленого програмного забезпечення визначено вплив вмісту колоїдного графіту на однорідність поліетиленових композицій. Показано, що з підвищенням вмісту графіту від 0 до 20 % об. коефіцієнт неоднорідності композиції зменшується від 5,3% до 3,9%, що обумовлене структуруванням наповнювача в поліетиленовій матриці.

References

1. Huang, Y., Kormakov, S., He, X., Gao, X., Zheng, X., Liu, Y., Sun, J., Wu, D. (2019). Conductive polymer composites from renewable resources: an overview of preparation, properties, and applications. *Polymers*, 11(2): 187. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11020187>.
2. Szeluga, U., Kumanek, B., Trzebicka, B. (2015). Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 73: 204–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.021>.
3. Yakaboylu, G. A., Sabolsky, E. M. (2017). Determination of a homogeneity factor for composite materials by a microstructural image analysis method. *Journal of Microscopy*, 266(3): 263–272. DOI: <https://doi.org/10.1111/jmi.12536>.
4. Krygier, M. C., LaBonte, T., Martinez, C., Norris, C., Sharma, K., Collins, L. N., Mukherjee, P. P., Roberts, S. A. (2021). Quantifying the unknown impact of segmentation uncertainty on image-based simulations. *Nature communications*, 12(1): 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25493-8>.
5. Segmentatsiia zobrazhen [Image segmentation]. *Habrahabr: website*. URL: <https://habr.com/ru/post/128768/> [in Ukrainian].
6. Novak, D., Plavan, V., Bereznenko, N. (2019). Copper plated graphite, carbon nanotubes and polyaniline effect on the properties of electroconductive polyethylene compositions. *Materials Today: Proceedings*, 6(2): 293–298. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.107>.
7. Hill, T., Lewicki, P. (2006). Statistics: methods and applications: a comprehensive reference for science, industry, and data mining. StatSoft Inc. P. 832.

Література

1. Huang Y., Kormakov S., He X., Gao X., Zheng X., Liu Y., Sun J., Wu D. Conductive polymer composites from renewable resources: an overview of preparation, properties, and applications. *Polymers*. 2019. Vol. 11 (2). P. 187. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11020187>.
2. Szeluga U., Kumanek B., Trzebicka B. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015. Vol. 73. P. 204–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.021>.
3. Yakaboylu G. A., Sabolsky E. M. Determination of a homogeneity factor for composite materials by a microstructural image analysis method. *Journal of Microscopy*. 2017. Vol. 266 (3). P. 263–272. DOI: <https://doi.org/10.1111/jmi.12536>.
4. Krygier M. C., LaBonte T., Martinez C., Norris C., Sharma K., Collins L. N., Mukherjee P. P., Roberts S. A. Quantifying the unknown impact of segmentation uncertainty on image-based simulations. *Nature communications*. 2021. Vol. 12 (1). P. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25493-8>.
5. Сегментація зображень. *Хабрахабр: веб-сайт*. URL: <https://habr.com/ru/post/128768/>
6. Novak D., Plavan V., Bereznenko N. Copper plated graphite, carbon nanotubes and polyaniline effect on the properties of electroconductive polyethylene compositions. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 6, Part 2. P. 293–298. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.107>.
7. Hill T., Lewicki P. Statistics: methods and applications: a comprehensive reference for science, industry, and data mining. StatSoft Inc., 2006. P. 832.

8. McNally, T. (2011). Polymer-carbon nanotube composites: preparation, properties and applications. Oxford: Woodhead. P. 848.
9. Budash, Y., Novak, D., Plavan, V. (2016). Structural and Morphological Characteristics of Polyethylene Composites with Different Conductive Fillers. *Materiale Plastice*, 53(4): 693–698.
10. Mohd Radzuan, N. A., Sulong, A. B., Sahari, J. (2017). A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (14): 9262–9273. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.045>.

8. McNally T. Polymer-carbon nanotube composites: preparation, properties and applications. Oxford: Woodhead, 2011. P. 848.
9. Budash Y., Novak D., Plavan V. Structural and Morphological Characteristics of Polyethylene Composites with Different Conductive Fillers. *Materiale Plastice*. 2016. Vol. 53, Iss. 4. P. 693–698.
10. Mohd Radzuan N. A., Sulong A. B., Sahari J. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42 (14). P. 9262–9273. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.045>.

NOVAK DMITRIY

Candidate of Technical Sciences, Professor
Department of Applied Ecology, Technology
of Polymers and Chemical Fiber,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-1796-8857>
Scopus Author ID: 57191836492
Researcher ID: S-6598-2016
E-mail: novak.knutd@gmail.com

MARYNIAKA KATERYNA

Student, Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fiber,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine

НОВАК Д. С., МАРИНЯКА К. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

**РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ
ОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ
В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ**

Цель. Создание программного обеспечения для оценки однородности распределения наполнителя в полиэтиленовой матрице.

Методика Разработка программного обеспечения проводилась с использованием языка программирования Python и библиотек: PIL, Numpy, Matplotlib, Xlsxwriter. Определяли пригодность разработанного программного обеспечения к применению путем его верификации. Во время этой верификации оценке подлежали полиэтиленовые композиции, наполненные коллоидным графитом в виде прессованных пленок. Для получения этих композиций были выбраны полиэтилен марки P6006AD и коллоидный графит марки С-1. Образцы полиэтиленовых композиций получали в две стадии: 1) получение стренги методом экструзии; 2) дополнительное смешивание композиции на дисковом смесителе и прессование готовых композиций в пленку.

Результаты. Разработано программное обеспечение, позволяющее проводить оценку однородности распределения наполнителя в полиэтиленовой матрице. С его применением установлены данные о зависимости коэффициента неоднородности полиэтиленовых композиций от содержания коллоидного графита, при которой увеличение содержания наполнителя приводит к уменьшению этой неоднородности. Показано, что такое влияние можно объяснить структурированием наполнителя в полиэтиленовой матрице. Несмотря на образование агрегатов в полиэтиленовых композициях, значительное количество мелких коллоидных частиц графита находится между агрегатным пространством. Это приводит к определенному выравниванию концентрации в пленке и снижает ее неоднородность.

Научная новизна. Определено влияние содержания коллоидного графита на однородность полиэтиленовых композиций. Показано, что с повышением содержания графита от 0 до 20% об.

коэффициент неоднородности композиции уменьшается от 5,3% до 3,9%, что обусловлено структурированием наполнителя в полиэтиленовой матрице.

Практическая значимость. Разработано программное обеспечение, позволяющее оценивать однородность распределения частиц наполнителя в полимерной матрице, и может быть использовано для исследования качества смешивания полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: полиэтилен; коллоидный графит; композиции; коэффициент неоднородности.

NOVAK D. S., MARYNIAKA K. A.

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

DEVELOPMENT OF SOFTWARE FOR EVALUATION OF UNIFORMITY OF FILLER DISTRIBUTION IN A POLYMER MATRIX

Purpose. Creation of software for evaluating the uniformity of distribution of the filler in a polyethylene matrix.

Methodology. Software development was carried out using the Python programming language and libraries: PIL, Numpy, Matplotlib, Xlsxwriter. The suitability of the developed software for use was determined by verifying it. During this verification, polyethylene compositions filled with colloidal graphite in the form of compressed films were evaluated. To obtain these compositions, we chose P6006AD grade polyethylene and C-1 colloidal graphite. Samples of polyethylene compositions were obtained in two stages: 1) obtaining a strand by extrusion; 2) additional mixing of the composition on a disc mixer and pressing the obtained compositions into a film.

Findings. The software has been developed to assess the uniformity of the distribution of the filler in the polyethylene matrix. The data were established on the dependence of the coefficient of heterogeneity of polyethylene compositions on the content of colloidal graphite with use of the developed software. The increase in the content of the filler leads to a decrease in its heterogeneity. It is shown that this effect can be explained by the structuring of the filler in the polyethylene matrix. Despite the formation of aggregates in polyethylene compositions, a significant amount of small colloidal particles of graphite is located between the aggregate space. This leads to a certain leveling of the concentration in the film and reduces its inhomogeneity.

Scientific novelty. The influence of the content of colloidal graphite on the homogeneity of polyethylene compositions is determined. It is shown that with an increase in the graphite content from 0 to 20% vol. the coefficient of heterogeneity of the composition decreases from 5.3% to 3.9%, which is due to the structuring of the filler in the polyethylene matrix.

Practical value. Software that makes it possible to evaluate the uniformity of the distribution of filler particles in a polymer matrix, and can be used to study the quality of mixing of polymer composite materials has been developed.

Keywords: polyethylene; colloidal graphite; compositions; coefficient of heterogeneity.