

УДК 535.4

Оценка концентрации одностенных углеродных нанотрубок в полиэтилене спектрально-корреляционным методом

© 2020 г. **Д. В. КИЗЕВЕТТЕР**, ДОКТОР ФИЗ.-МАТ. НАУК;
В. И. МАЛЮГИН, КАНД. ФИЗ.-МАТ. НАУК;
М. Э. БОРИСОВА, ДОКТОР ТЕХН. НАУК;
Д. А. СЕЛЕЗНЕВ, АСПИРАНТ; **А. М. КАМАЛОВ**, АСПИРАНТ

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург
E-mail: dmitrykiesewetter@gmail.com

Поступила в редакцию 20.07.2019

DOI:10.17586/1023-5086-2020-87-01-12-15

Исследованы распределения интенсивности рассеянного когерентного излучения полиэтиленовыми пленками с наполнителем в виде одностенных углеродных нанотрубок. Применение спектрально-корреляционного метода анализа распределений интенсивности по различным длинам волн позволило установить факт наличия зависимости между определенными параметрами функции взаимной корреляции распределений и концентрацией нанонаполнителя. Продемонстрирована принципиальная возможность дистанционного неразрушающего измерения концентрации нанонаполнителя.

Ключевые слова: спектр, спекл-структура, углеродные нанотрубки, спектрально-корреляционный метод.

Коды OCIS: 290.5820, 030.6140, 030.6600

Хорошо известно, что при рассеянии когерентного излучения на оптически неоднородных поверхностях возникает пятнистая картина, называемая спекл-структурой [1–2]. Теоретическим вопросам рассеяния электромагнитной волны шероховатыми и неоднородными поверхностями посвящено большое количество научных работ, в частности монографии [3–4]. Несмотря на кажущийся случайный характер расположения световых пятен, статистические параметры спекл-структуры несут определенную информацию о рассеивающем объекте. В технике данное свойство используется, в частности, для создания спекл-интерферометров [2, 5–6], а также диагностики материалов и шероховатых поверхностей [7–8]. Подробный анализ когерентных эффектов при рассеянии света в неупорядоченных системах приведен в обзоре [9]. Существуют различные методы определения параметров рассеивающих объектов, основанные на анализе распределений интенсивности рассеянного излучения. Некоторые методы, использующие фотоэмульсии, описаны, например в работе [1].

Одной из актуальных задач, относящихся к неразрушающим методам исследования материалов для высоковольтной техники, является оценка концентрации электропроводящего наполнителя в полиэтилене, используемого для создания полупроводящих экранов высоковольтных муфт [10] и силовых кабелей. Если образец исследуемого материала представляет собой тонкую пленку, то оценить концентрацию наполнителя можно по изменению светопропускания (т.е. по поглощению в пленке) при наличии калибровочной зависимости, связывающей коэффициент светопропускания (или поглощения) и концентрацию наполнителя. Так как рассеяние и поглощение в материале зависят от параметров частиц наполнителя, калибровочная зависимость будет различной для разных наполнителей. При сравнительно большой толщине образца, а также при исследовании материала конструктивных элементов электрических муфт и кабелей измерение поглощения в проходящем свете невозможно. В этом случае, как будет показано далее, успешно может быть применен описанный ниже спектрально-корреляционный метод (СКМ).

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПЕКТРАЛЬНО-КОРРЕЛЯЦИОННОМ МЕТОДЕ

Развитие цифровых методов обработки изображений позволило открыть новые возможности СКМ диагностики фазово-неоднородных объектов. Сущность метода заключается в освещении исследуемого объекта когерентным светом, в последовательном изменении длины волны излучения с некоторым шагом и фиксации распределений интенсивности рассеянного света на каждой длине волны. Параметры объекта определяют по параметрам функции взаимной корреляции (ФВК) распределений интенсивности рассеянного излучения на различных длинах волн. Более подробно СКМ исследований описан в работах [7–12]. В данной работе расчет ФВК ($CCF(\Delta x, \Delta y)$) распределений осуществлялся по формуле

$$CCF(\Delta x, \Delta y) = \frac{1}{4x_s y_s} \times \int_{y_0 - y_s}^{y_0 + y_s} \int_{x_0 - x_s}^{x_0 + x_s} V_{\lambda_1}(x, y) V_{\lambda_2}(x - \Delta x, y - \Delta y) dx dy, \quad (1)$$

где x, y — координаты декартовой системы, x_0, y_0, x_s, y_s — координаты центра и полуширина области интегрирования ($4x_s \cdot y_s$), $V_{\lambda_1}, V_{\lambda_2}$ — нормализованные распределения интенсивности с нулевым средним значением

$$V_{\lambda_1}(x, y) = I_{\lambda_1}(x, y) - \bar{I}_{\lambda_1}, \quad (2)$$

$$\bar{I}_{\lambda_1} = \frac{1}{4x_s y_s} \int_{y_0 - y_s}^{y_0 + y_s} \int_{x_0 - x_s}^{x_0 + x_s} I_{\lambda_1}(x, y) dx dy,$$

$$V_{\lambda_2}(x, y) = I_{\lambda_2}(x, y) - \bar{I}_{\lambda_2},$$

$$\bar{I}_{\lambda_2} = \frac{1}{4x_s y_s} \int_{y_0 - y_s}^{y_0 + y_s} \int_{x_0 - x_s}^{x_0 + x_s} I_{\lambda_2}(x, y) dx dy, \quad (3)$$

где $I_{\lambda_1}(x, y), I_{\lambda_2}(x, y)$ — пространственные распределения интенсивности рассеянного оптического излучения на длинах волн λ_1 и λ_2 .

Наиболее важным параметром ФВК, зависящей от трех параметров — $\Delta x, \Delta y$ и $\Delta \lambda$, является максимальное значение ФВК — CCF_{\max} , которое находят численным методом. Значение CCF_{\max} зависит только от одного параметра — $\Delta \lambda$, и далее именно CCF_{\max} используется для определения концентрации рассеивающих частиц, в данной работе — концентрации нанотрубок.

В работе [8] была показана возможность использования СКМ для определения толщины прозрачных пластин с рассеивающими поверхностями, в работе [7] — для оценки высоты шероховатости

поверхности. В публикациях [11–13] продемонстрирована целесообразность применения СКМ для исследования структуры электроизоляционной бумаги. В работе [13] впервые опубликованы результаты применения данного метода для оценки параметров неоднородностей высоковольтной изоляции из сшитого полиэтилена (XPLE).

Взаимосвязь параметров ФВК с концентрацией нанонаполнителя, в частности в виде одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT), ранее никем не исследовалась. Изучению рассеивающих свойств XPLE электрической изоляции с SWCNT-наполнителем СКМ и посвящена данная работа.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на пленках из XPLE толщиной 65 мкм с введенными одностенными нанотрубками TUBALL™ при их различной концентрации. Диаметр использованных нанотрубок — $1,6 \pm 0,4$ нм, длина — преимущественно более 5 мкм [14]. Экспериментальная установка, аналогичная описанной в работах [12–13, 15], использовалась для определения ФВК распределений интенсивности рассеянного когерентного излучения на различных длинах волн. Рассеянное в обратном направлении излучение регистрировалось телевизионной камерой, подключенной к персональному компьютеру. Расчет максимального значения ФВК проводился аналогично описанному в работах [7, 12–15] с использованием формул, приведенных выше. Полученные зависимости CCF_{\max} от $\Delta \lambda$ представлены на рис. 1.

На основании полученных данных установлено, что полуширина функции CCF_{\max} (по уровню $1/2$ от максимального значения) увеличивается приблизительно в 24 раза при увеличении концен-

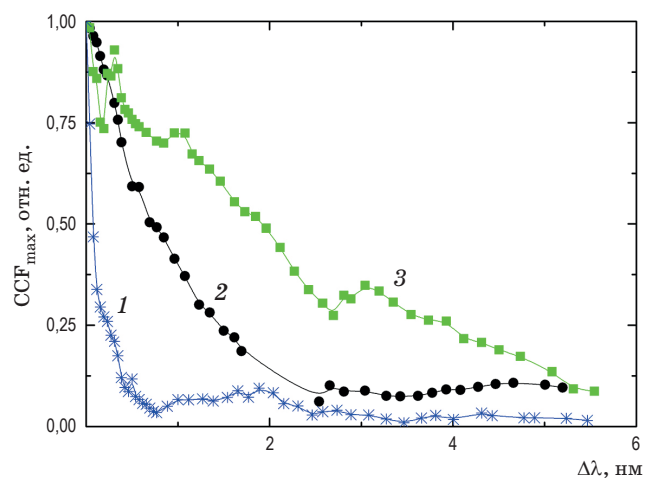


Рис. 1. Зависимости максимального значения ФВК распределений интенсивности (CCF_{\max}) от разности длин волн излучения при концентрациях одностенных углеродных нанотрубок в сшитом полиэтилене 0,1 (1), 0,2 (2), 2 (3) %.

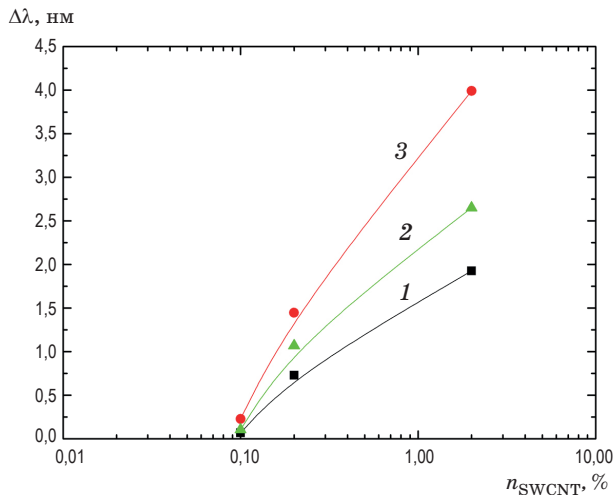


Рис. 2. Зависимости полуширины $\Delta\lambda$ ФВК (CCF_{max}) распределений интенсивности рассеянного света от концентрации нанонаполнителя в логарифмическом масштабе при уровнях определения $\Delta\lambda$ 0,5 (1), $1/e \approx 0,37$ (2), 0,25 (3).

трации наполнителя SWCNT в XPLE от 0,1 до 2%. Полученный результат — увеличение спектральной ширины ФВК при повышении концентрации нанонаполнителя, соответствует существующим представлениям о рассеянии света микрочастицами в различных средах и результатам измерений ФВК электроизоляционной и электропроводящей бумаг [11]. Так, в работе [11] показано, что CCF_{max} электропроводящей бумаги, содержащей наполнитель в виде сажи, в 7,2 раза больше (по уровню $1/2$), чем у стандартной электроизоляционной бумаги. Близкая к линейной зависимость полуширины функции $\text{CCF}_{\text{max}}(\Delta\lambda)$ от логарифма концентрации нанонаполнителя (рис. 2) позволяет сделать предположение, что увеличение полуширины указанной функции рассеивающих и одновременно частично поглощающих свет сред обусловлено преимущественно уменьшением глубины проникновения оптического излучения внутрь материала. Неоднородность объемного распределения наполнителя влияет на вид функции $\text{CCF}_{\text{max}}(\Delta\lambda)$.

Полиэтилен с введенными углеродными нанотрубками является оптически неоднородной средой, являющейся причиной обратного рассеяния. Такая неоднородность обусловлена как самими нанотрубками, так и, возможно, изменением структуры XPLE вследствие внедрения наполнителя. При малых концентрациях SWCNT существенное влияние на функцию $\text{CCF}_{\text{max}}(\Delta\lambda)$ могут оказать собственные оптические неоднородности XPLE.

Используя полученные данные, можно оценить концентрацию нанотрубок n_{SWCNT} в полиэтилене по полуширине ($\Delta\lambda$) функции CCF_{max} . Так, в случае использованного источника излучения и уровня определения полуширины $1/4$ от максимально-

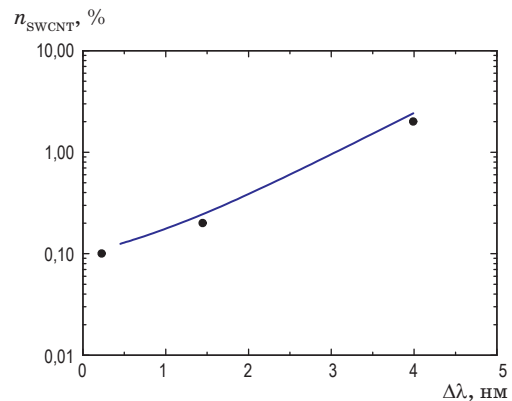


Рис. 3. Зависимость n_{SWCNT} в полиэтилене от полуширины функции CCF_{max} для оценки концентрации одностенных нанотрубок. Экспериментальные данные (точки) и аппроксимация (4).

го значения для n_{SWCNT} имеет место следующая аппроксимация:

$$n_{\text{SWCNT}} = 0,1 \exp(a_1 \Delta\lambda_{1/4} + a_2 \Delta\lambda_{1/4}^2), \quad (4)$$

где n_{SWCNT} — концентрация SWCNT в процентах, $\Delta\lambda_{1/4}$ — полуширина функции CCF_{max} по уровню $1/4$ в нанометрах, $a_1 = 0,4 \text{ nm}^{-1}$, $a_2 = 0,1 \text{ nm}^{-2}$.

В упрощенной аппроксимации (4) используется приближение $\exp(-2,4) \approx 0,1$. Следует отметить, что формула (4) достаточно хорошо описывает полученную зависимость. Сопоставление исходных данных и упрощенной аппроксимации приведено на рис. 3.

Увеличение концентрации одностенных углеродных нанотрубок от 0,1 до 2% в исследованных образцах полиэтиленовых пленок привело к возрастанию их удельной объемной проводимости приблизительно в 50 раз (от $5 \times 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ до $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при напряженности постоянного электрического поля $E = 10^4 \text{ В/м}$ и температуре 25°C). Измерение электрической проводимости сшитого полиэтилена в образцах толщиной 1 мм и более представляет значительную сложность. Поэтому контроль концентрации и равномерности распределения наполнителя в объеме исследуемого материала целесообразно проводить оптическим методом.

Предложенная методика измерений является неразрушающей и позволяет оценить концентрацию наполнителя непосредственно в готовой продукции, что может упростить контроль качества высоковольтных электротехнических материалов и изделий с заданными свойствами.

Целью данной работы было показать принципиальную возможность определения концентрации одностенных углеродных нанотрубок в высоковольтном сшитом полиэтилене, а не создание прибора для измерения их концентрации, поэтому погрешности измерений, в частности связанные со статистической погрешностью, подробно не рассматривались. Такую работу планируется выполнить в будущем, если это будет представлять практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Francon M.* La granulate laser (speckle) et ses applications en optique. Paris, N.Y., Barcelone: Masson, 1978. 162 p.
2. *Jacquot P.* Speckle interferometry: A review of the principal methods in use for experimental mechanics applications // *Strain*. 2008. V. 44. P. 57–69.
3. *Beckmann P., Spizzichino A.* The scattering of electromagnetic wave from rough surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1963. 492 p.
4. *Goodman J.W.* Statistical optics. N.Y.: Wiley-Interscience, 1988. 528 p.
5. *Jones R., Wykes C.* Holographic and speckle interferometry. A discussion of the theory, practice and application of the techniques. Cambridge University Press, 1986. 328 p.
6. *Dones R., Butters J.N.* Observation on direct comparison of the geometry of two objects using speckle pattern interferometric contouring // *J. Phys. E: Sci. Instruments*. 1975. V. 8. № 3. P. 231–234.
7. *Boldyreva E.O., Kiese wetter D.V., Malyugin V.I., Modanov A.V.* Spectral correlation method of diagnosis of optical inhomogeneities // *Proc. SPIE*. 2008. V. 7006. P. 700618.
8. *Малюгин В.И., Кизеветтер Д.В., Болдырева Е.О., Моданов А.В.* Определение геометрических параметров диффузно рассеивающих объектов // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34. № 17. С. 60–64.
9. *Кузьмин В.Л., Романов В.П.* Когерентные эффекты при рассеянии света в неупорядоченных системах // *УФН*. 1996. Т. 166. № 3. С. 247–278.
10. *Seleznev D.A., Obratsov N.V., Kiese wetter D.V.* Numerical simulation of the high-voltage cable sleeve operation for 110 kV // *Proc. IEEE Conf. Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Eng. (EIConRus)*. 2018, Saint Petersburg, Russia. P. 485–486.
11. *Kiese wetter D., Malyugin V., Reznik A., Yudin A., Zhuravleva N.* Application of the spectral-correlation method for diagnostics of cellulose paper // *IOP J. Phys.: Conf. Series*. 2017. V. 917. P. 042020.
12. *Kiese wetter D.V., Malyugin V.I., Reznik A.S., Yudin A.V., Zhuravleva N.M.* Experimental setup for investigation of optically inhomogeneous objects by the spectral-correlation method // *Proc. XXVI Internat. Scientific Conf. Electronics – ET2017*. 2017, Sozopol, Bulgaria. P. 1–3.
13. *Kiese wetter D.V., Malyugin V.I., Reznik A.S., Zhuravleva N.M.* Spectral-correlation method of investigation of high-voltage electrical insulation components // *Proc. XXVII Internat. Scientific Conf. Electronics – ET2018*. 2018, Sozopol, Bulgaria. P. 4–5.
14. TUBALLTM Graphene nanotubes. Technical info. Интернет-ресурс URL: <https://tuball.com/en/about-tuball> (дата обращения: 16.07.2019).
15. *Кизеветтер Д.В., Малюгин В.И., Ильин Н.В., Чангсен Сан.* Исследование спекл-структур, сформированных оптическими вихрями волоконных световодов // *Оптический журнал*. 2015. Т. 82. № 3. С. 60–64.