



Научная статья
2.6.17. Материаловедение (технические науки)
УДК 541.64

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.034



СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВКЛАДА ЭЛАСТОМЕРА В ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО МИКРОФОТОГРАФИЯМ СТРУКТУРЫ

Наталья Николаевна Минакова

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

Аннотация. Показано, что при конструировании резистивных композиционных материалов важно обеспечить комплекс электрофизических и теплофизических параметров. Рассматриваются наполненные техническим углеродом эластомеры, которые конструируются под широкий спектр рабочих характеристик. Выполнено комплексное исследование теплофизических свойств, наполненных техническим углеродом эластомеров. Показано влияние вида эластомера на теплофизические характеристики: коэффициент теплопроводности, коэффициент температуропроводности, удельная теплоемкость. Экспериментально установлено, что они уменьшаются при замене кристаллического каучука в качестве связующей основы на аморфный. Экспериментально обоснована связь энтропии текстурного признака и теплофизических характеристик с видом эластомера. Установлена корреляционная зависимость между энтропией текстурного признака, определенной по микрофотографиям структуры, значением объемного электрического сопротивления материала, его теплофизическими характеристиками. Сопоставлен диапазон изменения теплофизических характеристик и энтропии текстурного признака в зависимости от вида эластомера. Сделан вывод о пригодности текстурного параметра для оценки вклада эластомера в формирование величины объемного электрического сопротивления и его теплофизических характеристик, что расширяет возможность решения задач конструирования материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: изображение макроструктуры, резистивные полимерные композиционные материалы, эластомеры, объемное электрическое сопротивление, текстурный анализ, связующая основа, теплопередача, коэффициент теплопроводности, коэффициент температуропроводности, удельная теплоемкость.

Для цитирования: Минакова Н.Н. Сравнительная оценка вклада эластомера в формирование теплофизических характеристик резистивных композиционных материалов по микрофотографиям структуры // Ползуновский вестник. 2024. № 2, С. 255–259. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.034. EDN: <https://elibrary.ru/JZXFOB>.

Original article

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE CONTRIBUTION OF ELASTOMER TO FORMATION OF THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF RESISTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON MICROGRAPHS OF THE STRUCTURE

Natalia N. Minakova

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

Abstract. It is shown that when designing resistive composite materials, it is important to provide a set of electrophysical and thermophysical parameters. Elastomers filled with technical carbon are considered, which are designed for a wide range of performance characteristics. A comprehensive study of the thermophysical properties

of elastomers filled with technical carbon has been performed. The influence of the type of elastomer on the thermophysical characteristics is shown: thermal conductivity coefficient, thermal conductivity coefficient, specific heat capacity. It has been experimentally established that they decrease when replacing crystalline rubber as a binding base with an amorphous one. The relationship between the entropy of a textural feature and thermophysical characteristics with the type of elastomer is experimentally substantiated. A correlation has been established between the entropy of a textural feature determined from micrographs of the structure, the value of the volumetric electrical resistance of the material, and its thermophysical characteristics. The range of changes in the thermophysical characteristics and entropy of a textural feature depending on the type of elastomer is compared. It is concluded that the textural parameter is suitable for evaluating the contribution of elastomer to the formation of volumetric electrical resistance and its thermophysical characteristics, which expands the possibility of solving problems of designing materials with specified properties.

Keywords: macrostructure image, resistive polymer composite materials, elastomers, volumetric electrical resistance, textural analysis, binding base, heat transfer, thermal conductivity coefficient, thermal conductivity coefficient, specific heat capacity.

For citation: Minakova, N. N. (2024). Comparative assessment of the contribution of elastomer to formation of thermophysical characteristics of resistive composite materials based on micrographs of the structure. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 255-259. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.02.034. EDN: <https://JZXFOB>.

Резистивные полимерные композиционные материалы с углеродным наполнителем на основе эластомеров применяются для обеспечения надежности работы электротехнических устройств [1-3].

Подбор количественного и качественного состава основных компонентов (связующего эластомера и электропроводящего наполнителя технического углерода) позволяет конструировать широкий спектр рабочих характеристик. Характер отклика на эксплуатационное воздействие зависит от структуры материала [2].

Программирование многокомпонентной структуры на определенное поведение в заданных условиях является актуальной задачей, требующей разработки подходов к оценке свойств. Гетерогенность системы затрудняет оценку взаимосвязи «структура- свойства» на начальной стадии до трудоемких экспериментов по определяемой характеристике в зависимости от внешних факторов [2 - 4].

Существуют аналитические формулы оценки характеристик композиционных материалов, учитывающие концентрацию и размер частиц электропроводящего наполнителя [5]. Однако известно, что свойства таких материалов во многом определяются межфазной структурой, которая включает адсорбционный слой полимера, поверхностный слой наполнителя, сформированный под действием полимера [6 - 8]. Это делает невозможным корректные аналитические оценки.

Поэтому актуальна разработка подходов, позволяющих на стадии предварительной оценки выявить корректность подбора рецептурных и технологических факторов без полного комплекса экспериментов. Один из широко применяемых подходов – характеристики, определяемые по микрофотографиям структуры [9 - 11].

Для оценки характеристик, в том числе и в области материаловедения, используются различные признаки текстурного анализа микрофотографий структуры, основанные на измерении пространственных частот, описании структурных элементов и т.д. [11]. Признаки отражают различные аспекты текстуры, взаимосвязи между собой и подбираются под конкретную задачу. Общий формализованный подход отсутствует.

Для эластомеров с углеродным наполнителем разработан и апробирован определяемый по микрофотографиям структуры параметр, позволяющий оценивать изменение электропроводности анализируемого материала путем сравнения его с материалом, характеристики которого известны [10]. Однако перспективные области применения таких материалов требуют дополнительно к оценке динамики величины электропроводности подбора теплофизических характеристик, например, резисторы, нагреватели и т.д. [2- 3]. Их функциональное назначение включает процессы нагрева и теплопередачи, связанные с величиной электропроводности материалов и их теплофизическими характеристиками.

Поставлена задача определения параметра, позволяющего одновременно оценивать по микрофотографиям структуры электропроводность и теплофизические характеристики резистивных композиционных материалов в зависимости от вида эластомера.

Согласно литературным данным имеет место многофакторный процесс влияния материала связующей основы (эластомера) на структуру композиционного материала: расположение проводящих частиц в полимере, межфазное взаимодействие и т.д. [1-3]. Эти факторы связаны с рецептурными и технологическими процессами. На электропроводность и

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВКЛАДА ЭЛАСТОМЕРА В ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО МИКРОФОТОГРАФИЯМ СТРУКТУРЫ

теплопроводность действуют как сходные, так и различные факторы [7].

В наполненных полимерах структуры формируются на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Надмолекулярная структурная организация влияет на теплофизические характеристики и на электропроводность через широкий спектр физико-химических процессов. Повышение температуры инициирует в первую очередь процессы в полимере и поверхностном слое наполнителя, формируемого при участии контактирующего с ним полимера [7]. Это могут быть процессы широкого спектра: диффузионные, возрастание подвижности наполнителя в связующей основе: частичная деструкция макромолекул полимера, изменение конформации молекулярных цепей вблизи межфазных границ раздела, ослабление связей полимер – полимер и т.д. [12 - 15]. Механизмы действия на материал имеют случайные сочетания [2,8].

Для выбранных объектов исследования анализировалась энтропия текстурного признака, отражающая хаотичность и сложность текстуры изображения неоднородной структуры. Энтропия текстурного признака показала корректность при анализе электропроводности [10]. Параметры вычислялись по матрице яркостной зависимости, формируемой по переходам значений яркости между соседними пикселями.

Было предположено, что этот параметр может работать и для теплофизических характеристик.

Согласно литературным данным полимерные прослойки в существе влияют на теплопроводность композиционного материала [7,8], поэтому для оценки вклада связующей основы применены эластомеры, значительно отличающиеся, согласно исследованиям, по числу и размерам прослоек [2]. Выбран кристаллический каучук (Butil Rubber, IIR по ASTM) в РФ БК-2055 и аморфный бутадиенметилстирольный каучук Styrene Butadiene Rubber (SBR по ASTM) в РФ СКМС-30АРК. Электропроводящий наполнитель – технический углерод П-234. концентрация технического углерода 80 массовых частей на 100 массовых частей каучука.

Величина объемного электрического сопротивления измерялась по стандартной методике на образцах – цилиндрах диаметром 0,03 и высотой 0,05 м [2].

Для измерения теплофизических характеристик применен анализатор температуропроводности DLF-1200. Измерения основаны на методе лазерной вспышки [16 - 18]. Тепло-

проводность определялась как отношение величины теплового потока к температурному градиенту. Для определения теплоемкости фиксировалась абсолютная разница между начальной и конечной температурами тыльной стороны образца [16 - 18].

Образцы – цилиндры шириной 12,7 мм и толщиной 1,3 – 2,2. мм. Размер выбран по размерам кюветы для исследования теплопроводности. Полученные образцы покрывались тонким слоем графитового спрея. для оптимизации поглощения импульса.

Для расчета характеристик задавали необходимые параметры каждого образца – масса, диаметр, высота и плотность, а также значения температур, при которых производится лазерная вспышка. Среднее находилось по всем «выстрелам» лазера по образцу (пять величин). в области температур от 30 °С до 70°С.

Экспериментальная проверка проводилась на микрофотографиях, полученных при увеличении 32000 [10]. Микрофотографии структуры переводились через порог отсечки в черно-белое изображение. Расчет выполнялся по плоской топологической модели, сформированной, исходя из следующего: $E(j,k) = 1$ для всей поверхности, занятой частицами технического углерода, 0 в противном случае [10]. По квадратной площадке заданного размера определялся текстурный признак, реагирующий на перепады яркости второго порядка. Центр площадки - точка, в окрестности которой определяется текстура.

Строилась гистограмма частотного распределения: по горизонтальной оси – значение текстурного признака, по вертикальной – соответствующие значения выборочных частот P_k . Общий объем выборки текстурного признака по всему изображению составлял больше 100 значений. Полученная гистограмма количественно описывалась энтропией текстурного признака. Параметр определялся по следующей формуле [11]:

$$\Delta S_{\text{мекст}} = - \sum_{k=0}^{N-1} P_k \cdot \log_2 P_k$$

Расчеты показали, что при связующем эластомере БК-2055 среднее значение энтропии текстурного признака $\Delta = 2,5$, при СКМС-30АРК. $\Delta = 2,1$. Статистическая погрешность определялась по шести значениям и не превышала пять процентов.

Полученные результаты измерений теплофизических характеристик представлены на рис.1-3. Параметры представлены при двух температурах: левый столбец $t=50^\circ\text{C}$, правый столбец $t=70^\circ\text{C}$.

Результаты экспериментов показали, что все анализируемые характеристики зависят от вида материала связующей основы. При замене аморфного каучука в качестве связующей основы на кристаллический все рассматриваемые теплофизические характеристики возрастают.

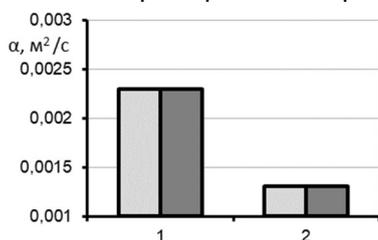


Рисунок 1 – Коэффициент температуропроводности в зависимости от вида эластомера. 1 – BK-2055, 2 – СКМС-30АРК

Figure 1 – Coefficient of thermal conductivity depending on the type of elastomer: 1 – BK-2055, 2 – SCMS-30ARK

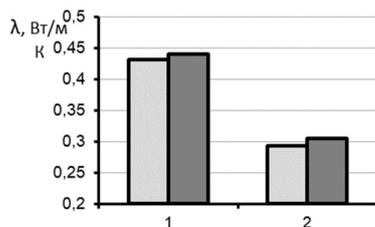


Рисунок 2 – Коэффициент теплопроводности в зависимости от вида эластомера: 1 – BK-2055, 2 – СКМС-30АРК

Figure 2 – Coefficient of thermal conductivity depending on the type of elastomer: 1 – BK-2055, 2 – SCMS-30ARK

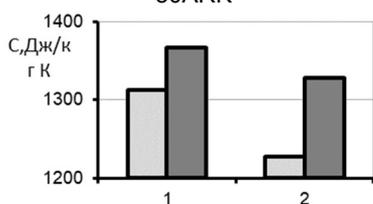


Рисунок 3 – Удельная теплоемкость в зависимости от вида эластомера: 1 – BK-2055, 2 – СКМС-30АРК

Figure 3 – Specific heat capacity depending on the type of elastomer: 1 – BK-2055, 2 – SCMS-30ARK

При уменьшении величины энтропии текстурного признака рассматриваемые теплофизические характеристики уменьшаются. Меньше коэффициент теплопроводности, соответственно, лучше теплоизоляционные свойства имеет материал при аморфном эластомере в качестве связующего.

Количественное изменение характеристик представлено в таблице 1. (среднее значение при статистической погрешности 3 – 7 %. Рассчи-

тывалось изменение величины параметра материала на основе СКМС=30АРК по отношению к материалу на основе BK-2055. Теплофизические характеристики сравнивались при t=50°C.

Таблица 1 – Вклад материала связующей основы в изменение параметров

Table 1 – The contribution of the binder material to the change of parameters

Параметр	Изменение параметра, %
Коэффициент температуропроводности (α)	43,48
Коэффициент теплопроводности (λ)	31,98
Удельная теплоемкость (с)	6,47
Энтропия текстурного признака (Э)	16

Выявлена корреляционная связь между энтропией текстурного признака, величиной объемного электрического сопротивления и анализируемыми теплофизическими характеристиками. Диапазон изменения характеристик различен. Величины объемного электрического сопротивления анализируемых материалов отличаются больше, чем в 30 раз [10]. Теплофизические характеристики отличаются не больше, чем на 50 % (табл.1). Коэффициенты температуропроводности и теплопроводности изменяются сильнее, чем значение энтропии текстурного признака. Удельная теплоемкость изменяется меньше, чем величина энтропии.

Представленные в работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Предложен подход, позволяющий оценивать динамику теплофизических характеристик по сопоставлению значений энтропий текстурного признака, рассчитанных по микрофотографиям материалов с известными и неизвестными свойствами.

2. Для повышения теплофизических характеристик целесообразно выбирать материала с кристаллическим полимером в качестве связующего.

3. Предложенный показатель позволяет оценивать вклад эластомера в формирование электропроводности материала и его теплофизических характеристик, что расширяет возможность решения задач конструирования материалов с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дисперсно-наполненные полимерные композиции технического и медицинского назначения/ Б.А. Люкшин (и др.); отв. ред. А.В. Герасимов Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017 г., 311 с.
2. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВКЛАДА ЭЛАСТОМЕРА В ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО МИКРОФОТОГРАФИЯМ СТРУКТУРЫ

3. Крикоров, В.С. Электропроводящие полимерные материалы /В.С. Крикоров, Л.А. Колмакова М.: Энергоатомиздат, 1984. 176с.

4. Минакова Н.Н. Моделирование процессов эксплуатационных воздействий для дисперсно – наполненных полимеров // Известия высших учебных заведений физика . 2000 Т. 43. № 1.С. 42 –45.

5. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов Ленинград: Энергия, 1974. 264 с.

6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М. : Научный мир, 2007. 576 с.

7. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.

8. Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. Нальчик: Полиграфсервис. Т. 2002. 288 с.

9. Третьяков И.Н., Минакова Н.Н. Алгоритм разграничения доступа по радужной оболочке глаза для решения задач контроля доступа к информационным ресурсам // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, 2010, № 1-1 (21). с. 100-102.

10. Минакова Н.Н., Карпов С.А., Ушаков В.Я. Текстурированный анализ дисперсной структуры композитных эластомеров с модифицированным наполнителем //Известия высших учебных заведений. Физика. 2002, Т. 45, № 2, С. 80-83.

11. Прэтт У. Цифровая обработка изображений: Пер. англ. М.: Мир, 1982.Кн.2. 480 с.

12. Фабуляк Ф. Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров 1991 303 с

13. Волков Д.П., Егоров А.Г., Мироненко М.Э.

Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 2. С. 287–293.

14. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. М.: Энергия, 1981. 416 с.

15. He X., Wang Y. Recent advances in the rational design of thermal conductive polymer composites //Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. Т. 60. № 3. С. 1137-1154.

16. Cowan R.D., Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures // J. of Appl. Phys., 34, 926, (1963).

17. Cape J.A. and G.W. Lehman, Temperature and Finite. Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity // J. of Appl. Phys., 34, 1909, (1963).

18. Инструкция по работе с прибором DLF-1200 URL: <https://www.directindustry.com.ru/prod/ta-instruments/product-38477-1796308.html>. (Дата обращения 15.01.2024).

Информация об авторах

Н. Н. Минакова – доктор физико-математических наук, профессор, Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия).

Information about the authors

N. N. Minakova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Altai State University (Barnaul, Russia).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 30 октября 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 06 мая 2024.

The article was received by the editorial board on 30 Oct. 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 06 May 2024.