

УДК 678 074

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-12-295-164-169

*Бу Мань Хунг¹, А. Н. Гайдадин¹, В. Ф. Каблов²
А. А. Качков¹, И. П. Петрюк³, В. А. Дроздев²*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА,
СОДЕРЖАЩИХ МИКРОСФЕРЫ**

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

³ Костромская государственная сельскохозяйственная академия

Email: vumanhhung1992@gmail.com

Проведена оценка влияния полых стеклянных микросфер на теплофизические свойства огнезащитных материалов на основе этиленпропиленового каучука. Установлена линейная зависимость коэффициентов температуропроводности и теплопроводности композиций от содержания стеклянных микросфер. Высказано предположение о возникновении нековалентных (супрамолекулярных) взаимодействий эластомерных композиций на поверхности микросфер.

Ключевые слова: этиленпропилендиеновый каучук, эластомеры, огнезащитные эластомерные материалы, стеклянные микросферы, теплофизические свойства, теплопроводность, температуропроводность, теплоемкость, топохимическая реакция

Наполнители являются одним из важнейших компонентов, способных эффективно воздействовать на технологические и эксплуатационные показатели эластомерных композиций. Оценка влияния наполнителей на свойства материалов требует четкого понимания механизма их воздействия на физико-химические процессы, происходящие при изготовлении смеси, производстве и использовании готового изделия. Для всех указанных стадий жизни эластомера существенную роль играют теплофизические показатели, определяющие распределение температурных полей в изделии. Как правило, теплофизические характеристики эластомерной композиции связаны [1] с природой наполнителя и формой его частиц.

Для огнестойких и теплозащитных покрытий на основе этиленпропилендиенового каучука перспективными наполнителями являются полые стеклянные микросферы (МС). Ранее было экспериментально показано их положительное влияние на повышение эффективности покрытия [2–6], что связано со снижением теплопроводности материала. Микросферы также оказывают влияние на технологические свойства, в частности параметры вулканизации [7], эластомерных композиций. В результате эффективность покрытия соответствует техническими и технологическими показателями, уровень которых определяется типом и концентрацией микросфер в матрице эластомера. Поэтому сис-

тематизация влияния микросфер на показатели вулканизатов, по мнению авторов, является интересной и практически важной задачей.

Основным теплофизическим показателем для огне- и теплозащитных материалов является коэффициент теплопроводности. Одновременно для характеристики эластомеров используются коэффициент температуропроводности, теплоемкость и плотность, их связь между собой описывает известная математическая модель [1]:

$$C = \frac{\lambda}{a \cdot \rho}$$

где C – теплоемкость, Дж/кг · К; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м · К; a – коэффициент температуропроводности, м²/сек; ρ – плотность, кг/м³.

Теплоемкость и плотность композиции аддитивно изменяются в зависимости от ее состава. Коэффициенты температуро- и теплопроводности зависят не только от свойств отдельных компонентов, но и их распределения в матрице эластомера. Как правило, закономерности влияния инертных и активных наполнителей различаются [1], что существенно затрудняет оценку теплофизических показателей огне- и теплозащитных эластомерных материалов. Текущий уровень рецептуростроения не позволяет конкретизировать закономерности поведения эластомерных материалов, включающих микросферы, в широком интервале

температур эксплуатации покрытия [2–4]. Обоснованная оценка влияния микросфер, по мнению авторов, может быть сделана на основании исследований эластомерных композиций и анализа изменений их теплофизических коэффициентов, чтобы позволит регулировать свойства огне- и теплозащитных покрытий в области применения.

Таким образом, целью работы является определение теплофизических характеристик композиций на основе этиленпропилендиенового каучука, содержащих стеклянные микросферы, в интервале температур от 25 до 100 °С, для оценки характера влияния микросфер на теплофизические показатели огне- и теплозащитных материалов.

Экспериментальная часть

При проведении исследований в качестве этиленпропиленового каучука был выбран тройной сополимер этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40 и серная вулканизирующая

система. Состав базовой композиции приведен в табл. 1. В качестве наполнителя использовали полые стеклянные микросферы 3М™ ПСМ К15, характеристики которых приведены в табл. 2. Содержание полых стеклянных микросфер (ПСМ) в эластомерной композиции варьировали в интервале от 10 до 25 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Изготовление резиновых смесей осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ Р 54554-2011 в смесителе «НААКЕ PolyLab» при 50 °С в течение 15 мин. Полученные резиновые смеси вулканизовали в прессе при температуре 150 °С в течение 60 минут.

Коэффициент температуропроводности определяли методом лазерной вспышки на установке «LFA 467 HyperFlash». Теплоемкость определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии на установке «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix». Плотность определяли с помощью плотномера «Electronic Densimeter H-300S» в среде воды.

Таблица 1

Состав базовой смеси

Ингредиенты	НТД	Содержание, м. ч.
Этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ-40)	ТУ 38.103252-92	100,0
Сера техническая	ГОСТ 127.1-93	2,0
Н,Н' – Дитиодиморфолин (ДТДМ)	ТУ 2478-033-05807983-2002	1,5
Тетраметилтиурамдисульфид (Тиурам Д)	ГОСТ 740-76	0,75
Дибензотиазол дисульфид (альтакс)	ТУ 6-14-851-86	0,5
Кислота стеариновая техническая	ГОСТ 6484-96	1,0
Белая сажа (БС-120)	ГОСТ 18307-78	30,0
Углерод технический П803	ГОСТ 7885-86	2,0
Белила цинковые (оксид цинка)	ГОСТ 202-84	5,0

Таблица 2

Характеристики стеклянных микросфер

Марка МС	Истинная плотность, г/см ³	Разрушающее давление МПа	Размер частиц, D ₅₀ мкм
3М™ ПСМ К15	0,15	2,07	65

Расчет коэффициента теплопроводности проводили по формуле, приведенной выше. Алгоритм расчета соответствует ГОСТ Р 57943-2017.

Обсуждение результатов

Теплофизические показатели эластомерных материалов зависят, в основном, от содержания наполнителей [1] и изменяются с ростом температуры. Закономерность изменения каждого

показателя связана со структурой, которую формирует наполнитель в эластомерной матрице, и определяется взаимодействием наполнителя с каучуком. Изменение теплофизических показателей следует ожидать и в случае использования микросфер, хотя экспериментального подтверждения этому в ходе предыдущих исследований огнезащитных свойств композиций [2–5] получено не было.

При выполнении работы были экспериментально получены значения теплоемкости и коэффициента температуропроводности эластомерных композиций. Экспериментальные данные, демонстрирующие изменения показателей в зависимости от содержания сфер и температуры испытаний, приведены в табл. 3. Из экспериментальных данных (табл. 3) видно снижение теплоемкости при увеличении содержания микросфер. Так, базовая композиция при 25 °С имеет теплоемкость 1,7225 (Дж/г*К), а увеличение содержания микросфер уменьшает показатель до 1,6570 (Дж/г*К). В результате снижение теплоемкости составляет 3,95 % для

композиции, содержащей микросферы 25 масс. ч., по сравнению с базовой. Тенденция снижения теплоемкости с повышением содержания микросфер в композиции характерна для всех температур испытаний.

Этот результат можно объяснить меньшей теплоемкостью добавки по сравнению с каучуком. Рост температуры испытаний приводит к повышению теплоемкости для всех исследуемых композиций. Поскольку теплоемкость является аддитивным показателем, зависит от содержания и характеристик ингредиентов, то установленные закономерности очевидны и вполне ожидаемы.

Таблица 3

Экспериментальные значения теплофизических коэффициентов исследуемых материалов

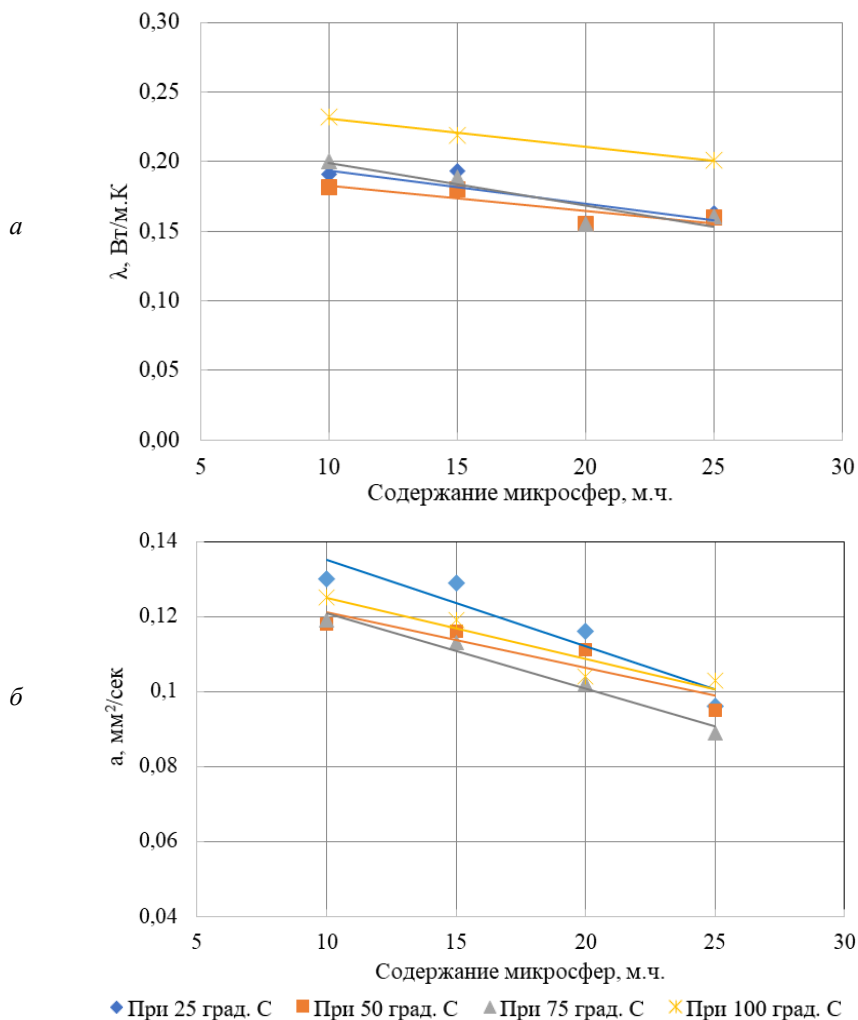
Материал		1	2	3	4	5
Содержание микросфер, м. ч.		0	10	15	20	25
Температуропроводность, α (мм ² /сек)	25 °С	0,130	0,130	0,129	0,116	0,096
	50 °С	0,124	0,118	0,116	0,111	0,095
	75 °С	0,122	0,119	0,113	0,102	0,089
	100 °С	0,121	0,125	0,119	0,104	0,103
Теплоемкость, C (Дж/г*К)	25 °С	1,7255	1,3535	1,3735	1,2657	1,6570
	50 °С	1,7539	1,4220	1,4237	1,3176	1,6773
	75 °С	1,8427	1,5470	1,5316	1,4332	1,7594
	100 °С	1,9935	1,7185	1,6922	1,5830	1,8903

Влияние микросфер на изменение коэффициента температуропроводности композиций более заметно. Так, при температуре 25 °С коэффициент базовой композиции равен 0,13 мм²/с, а при увеличении содержания микросфер до 25 масс. ч. достигает 0,096 мм²/с. Присутствие микросфер в матрице приводит к изменению показателя в 1,36 раза, что очень существенно для снижения скорости движения изотермы теплового потока. В интервале температур испытаний от 25 до 75 °С коэффициент температуропроводности снижается для композиций, имеющих одинаковое содержание микросфер. Максимальная разница между базовой композицией (0,122 мм²/с) и содержащей 25 масс. ч. микросфер (0,089 мм²/с) соответствует температуре 75 °С, достигая 1,37 раза, что незначительно по сравнению с остальными выбранными температурами. Эта закономерность типична для всего интервала температур от 25 до 75 °С. Коэффициент температуропроводности снижается с увеличением содержания микросфер, повышение температуры испытаний приводит к снижению коэффициента для компози-

ции одного состава. Неожиданным фактом является рост коэффициента при температуре 100 °С, что свойственно всем исследуемым композициям. Можно предположить, что достижение указанной температуры приводит к изменению условий передачи тепла внутри сферы и на границе раздела фаз сфера-эластомер в матрице композиции. Подобные явления свойственны активным наполнителям, связаны с распределением наполнителя и хорошо описаны [1] ранее на примере других наполнителей.

По полученным экспериментальным данным был проведен расчет коэффициента теплопроводности в соответствии с требованиями ГОСТ Р 57943-2017 для всех исследуемых композиций. Тенденция изменения показателя и графический вид зависимости приведен на рисунке. Как видно из него, изменения коэффициента теплопроводности от содержания микросфер при всех температурах испытаний имеет линейный характер. Для подтверждения типа зависимости были рассчитаны линии тренда и получены коэффициенты корреляции:

при 25° С линия тренда $y = -0,0031 \cdot x + 0,2319$, корреляция $R^2 = 0,89$;
 при 50° С линия тренда $y = -0,0029 \cdot x + 0,2222$, корреляция $R^2 = 0,89$;
 при 75° С линия тренда $y = -0,0034 \cdot x + 0,2356$, корреляция $R^2 = 0,93$;
 при 100° С линия тренда $y = -0,0022 \cdot x + 0,2547$, корреляция $R^2 = 0,99$.



Зависимость изменения коэффициента теплопроводности (а)
 и коэффициента температуропроводности (б)
 исследуемых композиций от содержания микросфер

Изменение коэффициента температуропроводности от содержания микросфер также линейно для всех температур испытаний, что под-

тверждается линиями тренда и коэффициентами корреляции:

при 25° С линия тренда $y = -0,0023 \cdot x + 0,1580$, корреляция $R^2 = 0,88$;
 при 50° С линия тренда $y = -0,0015 \cdot x + 0,1359$, корреляция $R^2 = 0,84$;
 при 75° С линия тренда $y = -0,0020 \cdot x + 0,1411$, корреляция $R^2 = 0,98$;
 при 100° С линия тренда $y = -0,0016 \cdot x + 0,1411$, корреляция $R^2 = 0,91$.

Изменения коэффициента теплопроводности (а) и коэффициента температуропроводности (б) коррелируют друг с другом, зависимости в обоих случаях линейны.

Известно, что линейные зависимости изменения коэффициентов температуропроводности

и теплопроводности характерны в случае использования наполнителей, организующих сильные физико-химические взаимодействия на границе раздела фаз «наполнитель-каучук». Примером таких наполнителей являются технический углерод, белая сажа и аэросил. Стекла

лянные микросферы имеют иную по сравнению с активными наполнителями природу, однако изменения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности композиций при варьировании в них содержания микросфер линейно. Установленная закономерность может быть связана с ранее полученными данными [7], описывающими влияние стеклянных микросфер на кинетические параметры процесса вулканизации. Авторы работы сделали предположение о соответствии в присутствии стеклянных микросфер реакция вулканизации механизму топохимических реакций, протекающих на поверхности сферы. В этом случае ожидаемыми являются взаимодействия ингредиентов эластомерной композиции с микросферой и образование на ее поверхности нековалентных (супрамолекулярных) связей. В результате в матрице наряду с эластомерной фазой и микросферами образуется слой межфазного взаимодействия, а структура композиции в значительной мере соответствует структуре вулканизатов с активными наполнителями. В этом случае микросферы проявляют себя как наполнители, характеризующиеся взаимодействием на границе раздела фаз «наполнитель-эластомер», а изменение коэффициента теплопроводности не соответствует правилам аддитивности, хорошо описывающим вклад неактивных наполнителей в теплофизические показатели композиции.

Выводы

Таким образом, обобщающим положительным результатом исследований является оценка закономерностей изменения теплоемкости, коэффициента температуропроводности и теплопроводности для эластомеров, содержащих микросферы, что важно для улучшения эффективности огнезащитных покрытий на основе этиленпропилендиенового каучука. Определены теплофизические характеристики эластомерных композиций на основе каучука СКЭПТ-40 с учетом варьирования содержания микросфер. Установлено, что с увеличением температуры теплоемкость возрастает для всех исследуемых композиций. Теплоемкость композиций изменяется по типичной аддитивной зависимости, уменьшаясь с повышением содержания сфер в матрице. Изменение коэффициентов теплопроводности и температуропроводности, в зависимости от содержания микросфер, имеет линейный характер для всех выбранных температур испытаний. Такое пове-

дение характерно для эластомеров, содержащих активные наполнители. Как следствие, можно предположить наличие подобной структуры в матрице эластомерных композиций, наполненных стеклянными микросферами. Ее формирование связано с топохимическими реакциями при вулканизации эластомерных композиций и возникновением нековалентных (супрамолекулярных) связей между эластомером и поверхностью микросферы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Красовский, В. Н. Примеры и задачи по технологии переработки эластомеров [Текст] : учеб. пособие для студ. вузов / В. Н. Красовский, А. М. Воскресенский, В. М. Харчевников. – Л. : Химия, 1984. – 240 с.
2. Каблов, В. Ф. Исследование эластомерных огнезащитных материалов, содержащих микросферы, обработанные плазмой / В. Ф. Каблов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 10. – С. 17–21. – DOI: 10.31044/1813-7008-2021-0-10-17-21.
3. Каблов, В. Ф. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, В. В. Пудовкин // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, вып. 2. – С. 236–240.
4. Каблов, В. Ф. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие алюмосиликатные микросферы / В. Ф. Каблов [и др.] // Вестник машиностроения. – 2017. – № 9. – С. 72–74.
5. Ву, М. Х. Оценка применимости стеклянных микросфер для использования в качестве наполнителей теплозащитных материалов на основе каучука / М. Х. Ву, К. Д. Фам, В. Ф. Каблов [и др.] // Технология органических веществ: Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 года / Отв. за издание И. В. Войтов. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. – С. 331–334.
6. Ву, М. Х. Влияние микросферических наполнителей на характеристики эластомерных композиций, используемых в теплозащитных материалах / М. Х. Ву // XXVII Региональная конференция молодых ученых и исследователей Волгоградской области : Сборник материалов конференции, Волгоград, 02–15 ноября 2022 года / Редакция: С. В. Кузьмин (отв. ред.) [и др.]. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2022. – С. 17–18.
7. Ву, М. Х. Влияние характеристик стеклянных микросфер на процесс вулканизации эластомерных композиций, используемых в качестве огне- и теплозащитных материалов / М. Х. Ву [и др.] // Каучук и резина. – 2024. – Т. 83, № 1. – С. 34–39. – DOI 10.47664/0022-9466-2024-83-1-34-39.

REFERENCES

1. Krasovskij, V. N. Primery i zadachi po tekhnologii pererabotki elastomerov [Tekst] : ucheb. posobie dlya stud. vuzov / V. N. Krasovskij, A. M. Voskresenskij, V. M. Harchevnikov. - L. : Himiya, 1984. - 240 s.

2. Research on Elastomeric Fire- and Heat-Protection Materials Containing Plasma-Treated Microspheres. / V. F. Kablov, N. A. Keibal, V. G. Kochetkov, et al. // Polymer Science, Series D - 2024. - Vol. 17, No. 2. - pp. 286–290. - <https://doi.org/10.1134/S1995421224700473>

3. Physicomechanical, thermal, and flame-retardant properties of elastomer compounds based on ethylene-propylene-diene rubber and filled with hollow aluminosilicate microspheres / V. F. Kablov, O. M. Novopol'tseva, V. G. Kochetkov, V. V. Pudovkin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, No. 2. – P. 257-261. – DOI 10.1134/S107042721702015X.

4. Elastomer Heat-Shielding Materials Containing Aluminosilicate Microspheres/ V. F. Kablov, O. M. Novopol'tseva, V. G. Kochetkov, et al. // Russian Engineering Research. – 2017. – Vol. 37, No. 12. – P. 1059-1061. <https://doi.org/10.3103/S1068798X17120085>

5. Vu, M. H. Ocenka primenimosti steklyannykh mikrosfer dlya ispol'zovaniya v kachestve napolnitelej teplozashchitnykh materialov na osnove kauchuka / M. H. Vu, K. D. Fam,

V. F. Kablov [i dr.] // Tekhnologiya organicheskikh veshchestv: Materialy 87-j nauchno-tekhnicheskoy konferencii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem), Minsk, 31 yan'varya – 17 2023 goda / Otv. za izdanie I. V. Vojtov. – Minsk: Belorusskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet, 2023. – S. 331-334.

6. Vu, M. H. Vliyanie mikrosfericheskikh napolnitelej na harakteristiki elastomernykh kompozitsiy, ispol'zuemykh v teplozashchitnykh materialakh / M. H. Vu // XXVII Regio-nal'naya konferenciya molodykh uchenykh i issledovatelej Volgogradskoy oblasti : Sbornik materialov konferencii, Volgo-grad, 02–15 noyabrya 2022 goda / Redkollegiya: S. V. Kuz'min (otv. red.) [i dr.]. – Volgograd: Volgogradskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet, 2022. – S. 17-18.

7. Vliyanie harakteristik steklyannykh mikrosfer na process vulkanizatsii elastomernykh kompozitsiy, ispol'zuemykh v kachestve ogne- i teplozashchitnykh materialov / M. H. Vu [i dr.] // Kauchuk i rezina. – 2024. – T. 83, № 1. – S. 34-39. – DOI 10.47664/0022-9466-2024-83-1-34-39.

**Vu Manh Hung¹, A. N. Gaidadin¹, V. F. Kablov²
A. A. Kachkov¹, I. P. Petryuk³, V. A. Drozdev²**

**REGULARITIES OF CHANGES IN THERMOPHYSICAL
PARAMETERS OF ELASTOMERS BASED ON ETHYLENE
PROPYLENE RUBBER CONTAINING MICROSPHERES**

¹ Volgograd State Technical University

² Volzhsky Polytechnic Institute (branch)

Volgograd State Technical University

³ Kostroma State Agricultural Academy

Abstract. The influence of hollow glass microspheres on the thermal properties of fire-protective materials based on ethylene-propylene rubber was assessed. The linear dependence of thermal diffusivity and thermal conductivity coefficients of compositions on the content of glass microspheres has been established. An assumption was made about the occurrence of non-covalent (supramolecular) interactions of elastomer compositions on the surface of the microspheres.

Keywords: EPDM, elastomers, fire-retardant elastomeric materials, glass microspheres, thermophysical properties, thermal conductivity, thermal diffusivity, thermal capacity, topochemical reaction