



Strength and Microwave Testing of Vulcanizates Containing Modified Nanofillers

Daniela GRIGOROVA

University of Chemical Technology and Metallurgy, Department of Metallurgical Technologies,
Electrotechnics and Electronics,
1756 Sofia, Bulgaria, 8 Kl. Ohridsky Blvd.,
e-mail: d.dimitrova@uctm.edu

Abstract

The materials that effectively absorb electromagnetic radiation consist of a dielectric polymer matrix in which functional fillers that actively absorb the ultra-high frequency (UHF) electromagnetic waves are dispersed. As fillers in elastomeric composites are used magnetic concentrate and two materials that fall out of the gas cleaning facilities of extractive ferrous metallurgy. The nanoparticles of the studied materials were surface modified with carbon. Physicomechanical parameters – stress to achieve 100% elongation (M100) and M300, tensile strength (σ), relative and residual elongation after vulcanization and after aging were studied on the mixtures. Microwave tests were performed. Relative dielectric constant, reflection coefficient, and attenuation were determined.

Keywords: Microwave absorbers, fillers, magnetite, elongation, tensile strength, microwave tests

Якостни и микровълнови изпитвания на вулканизати, съдържащи модифицирани нанопълнители

Даниела ГРИГОРОВА

1. Увод

Защитата от свръхвисокочестотни електромагнитни лъчения е изключително важно, защото е свързано с опазване здравето на човека и подобряване на условията на неговия живот и работа. Причина за това е, че през последните десетилетия сме свидетели на безпрецедентно увеличаване на количеството и разнообразието на източниците на електромагнитни полета, използвани за битови, индустриални, военни и други цели [1-4]. Композитните материали, ефективно поглъщащи електромагнитни излъчвания, основно се състоят от диелектрична полимерна матрица, в която дискретно са разположени активно поглъщащи СВЧ електромагнитни вълни функционални пълнители. Активното отношение на един такъв пълнител към електромагнитните вълни се определя от тангенсите на ъглите на неговите диелектрични и магнитни загуби $tg\delta_{\mu} = \frac{\mu''}{\mu'}$ и $tg\delta_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, където μ'' , μ' , ε'' и ε' са съответно реалните и имагинерните части на диелектричната и магнитна проницаемост, които в променливи електромагнитни полета се представят с комплексни числа от вида $\mu = \mu' - j\mu''$ и $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$. Поглъщането на електромагнитни вълни [5, 6], най-често се представя с формулата:

$$Q = \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon'' E^2 + \mu'' H^2) \dots\dots\dots(1)$$

С високи диелектрични загуби се характеризират различните модификации на въглерода (сажди, графит, активен въглен), а с високи магнитни загуби- магнетитът, карбонилното желязо и някои ферити [7]. Магнетита, използван като пълнител, има решаваща роля за намаляване на отражението от повърхността на композита. Очевидно е, че интерес ще представляват пълнителите, които притежават високи магнитни и в същото време високи диелектрични загуби, например нано до микро частици от материал с високи магнитни загуби, върху които е отложен въглероден слой с високи диелектрични загуби. В литературата липсват данни за пълнители, състоящи се от магнетит съдържащи материали с повърхностно отложен въглерод.

Целта на настоящата работа е да се изследват физикомеханичните и микровълнови показатели на получен функционален композиционен двуфазов пълнител.

2. Експериментална част

2.1 Методика и експеримент

В качеството си на функционален пълнител в еластомерен композит са използвани три материала от природен и производствени източници:

- проба 1 – Магнетит от магнетитен концентрат;
- проба 2 – Прах от първична технологична металургична преработка;
- проба 3 – Прах от електростоманодобивно производство.

Химичният състав на изходните материали е представен в таблица 1. Праховете, генерирани от технологичните процеси са уловени от промишлени прахоуловителни системи. Всички материали са допълнително механично изситнени с използване на дезинтегратор, до получаване на частици с микро до нано размери. Поради малките си размери тези частици имат много по- голяма повърхност в сравнение с техния обем. Това води до повишаване на повърхностната им енергия, съответно и на тяхната активност [8].

Таблица 1. Химичен състав на използваните материали, % (масови)

	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	ZnO	CuO
проба 1	62.75	24.91	8.72	0.14	1.62	0.49	0.08	1.30	-
проба 2	55.36	16.48	5.46	1.31	5.34	0.76	1.14	0.01	0.06
проба 3	61.24	18.19	2.19	0.38	8.12	0.78	4.30	0.48	0.10

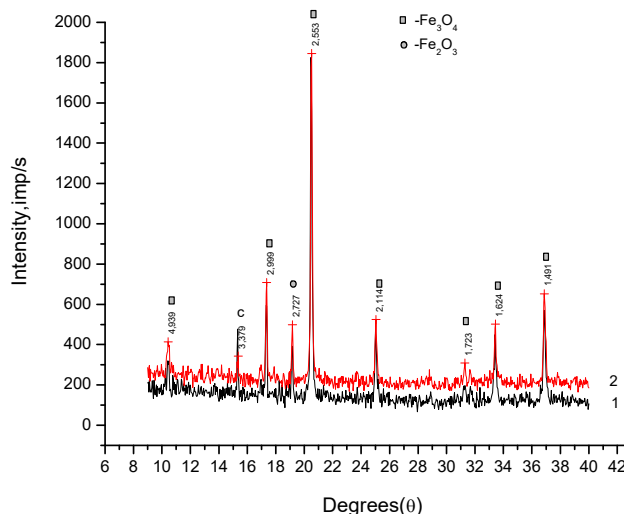
Основният компонент в състава на трите проби е желязото под формата на магнетит и хематит. Проведената магнитна сепарация показва 99,40 – 99.98 % магнитна фракция. Същността на модифицирането е отлагане на въглерод върху повърхността на тези проби.

Изследвани са два варианта за отлагане. Първият вариант е с използване на въгледородна субстанция от деструктуриран поливинилхлориден прах, разтворен в бензен (C₆H₆). Във вторият вариант, като въгледород е използван разтвор на новолачна смола. При двата варианта магнетитните проби са смесени с въгледородният разтвор в съотношение 1:2 обемни части. Отлагането на въглеродният слой се извършва в реактор при нагряване в инертна среда в продължение на 2 h при температура 800 °C.

Съдържанието на въглерод във проба 2, след модификация, е определено на апаратура за спектрален химически анализ в БАН. Получените резултатите са:

- модифицирана проба с деструктуриран PVC с C₆H₆ C = 11,33%
- модифицирана проба с новолачна смола C = 14,63%

Най-високо съдържание на въглерод е получено при третиране на пробата с новолачна смола – 14,63 %. Дифракционните спектри на двете модифицирани проби са сравнени на фиг. 1. Рентгенофазовото изследване е проведено на апарат TURM 62, при Fe k_α – лъчение с дължина на вълната на рентгеновото излъчване, λ = const = 0,179021 nm.



Фигура 1. Рентгенофазов анализ на модифицирани проби: 1 – модифицирана проба с деструктуриран PVC с C₆H₆; 2 – модифициран проба с новолачна смола

Основна фаза е Fe₃O₄. Пробата модифицирана с отложен въглерод чрез деструктуриран PVC в разтвор на C₆H₆ основните фази са Fe₃O₄ и Fe₂O₃. При пробата модифицирана с новолачна смола освен наличните фази се наблюдава и фазата на въглерод. Тези резултати показват, че по-ефективно отлагане се получава при използване на деструкция на новолачна смола. Използвайки тази методика на модификация са третирани трите магнетит съдържащи проби.

2.2 Резултати и дискусия

Чистите проби 1, 2 и 3 са модифицирани с въглерод и като проби 1М, 2М и 3М са въведени като пълнител в еластомерен композит със следния състав (в масови части на 100 масови части каучук: бутадиев нитрилов каучук 100, цинков оксид 5, стеаринова киселина 2, цинков диетилкарбамат 1, 2-меркаптобензотиазол 0,5, сяра 2, функционален пълнител 50. Изработването на каучуковия композит е извършено на открит лабораторен каучуков смесител. Вулканизацията е извършена на хидравлична преса при температура 160 °C и налягане 150 atm. за време 10 min. На изследваните проби са проведени физикомеханичните и микровълнови показатели в коаксиална камера. От смесите на тези шест проби са направени опитни образци за изпитване:

Част от вулканизатите са подложени на ускорено топлинно стареене в сушилен шкаф с принудителна циркулация на въздуха за 72 h при температура 100 °C.

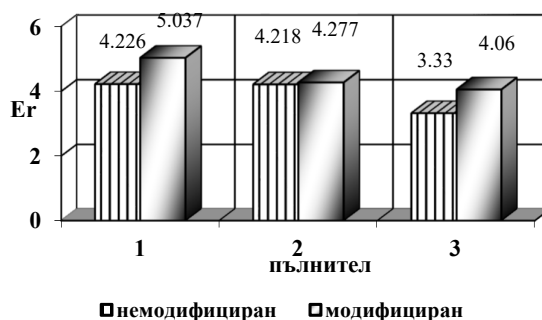
Физикомеханичните показатели на изследваните проби след вулканизация и след стареене са представени на таблица 2.

Таблица 2. Физикомеханични показатели- напрежение за постигане на 100 % удължение (M_{100}) и M_{300} , якост на опън (σ), относителното удължение ($E_{отн}$) и остатъчно удължение ($E_{ост.}$)

проба №	M_{100}	M_{300}	σ	$E_{отн}$	$E_{ост.}$
	kg/cm ²	kg/cm ²	kg/cm ²	%	%
Физикомеханични показатели след вулканизация					
1	11,37	21,01	36,26	451,28	5,00
2	13,65	27,98	37,37	374,17	5,00
3	13,97	30,29	37,37	360,00	3,90
1М	14,08	27,63	32,67	378,21	4,35
2М	11,70	21,09	33,87	438,33	5,00
3М	13,59	31,17	39,72	360,25	5,00
Физикомеханични показатели след стареене					
1	12,77	25,94	31,23	360,00	4,17
2	15,49	28,27	34,43	319,64	4,79
3	15,58	34,48	32,05	277,14	5,00
1М	14,53	30,28	29,69	287,86	5,00
2М	13,03	27,54	26,88	296,43	5,00
3М	15,86	33,87	34,14	256,07	4,00

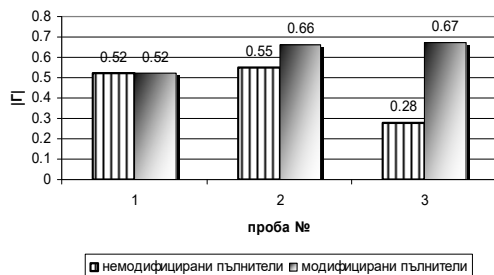
Напрежението за постигане на 100 % удължение (M_{100}) на образците от вулканизат на проба 1 е 11,37 kg/cm², а на модифицираната проба – 14,08 kg/cm². Показателят M_{300} има аналогично изменение т.е. модифицираните проби имат по-високи стойности на удължение. По-добре изразеният усилващ ефект най-вероятно се дължи на подобреното взаимодействие на фазовата граница “полимер – пълнител”. Резултатите от генерираните производствени материали се отличават в сравнение с пробите съдържащи магнетитен концентрат (1). Модулът M_{100} при пробите с модифициран пълнител е по-нисък в сравнение с немодифицираните, но измененията са в тесни интервал.

Якостта на опън на образците след стареене, е по-ниска в сравнение с тези след вулканизация. Аналогично е изменението и на показателите относителното и остатъчно удължение. Якостта на опън след стареене намалява по-значително при пробите съдържащи модифицирани дисперсни материали, като това изменение за проба 2М е – 6,99 kg/cm², а за проба 3М – 5.58 kg/cm².

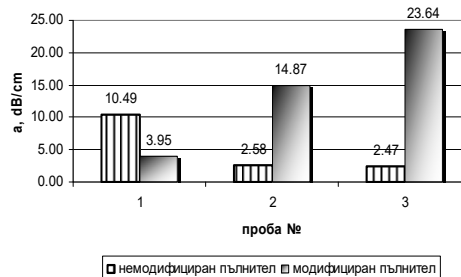


Фигура 2. Относителна диелектрична проницаемост.

Резултатите на относителната диелектрична проницаемост на изследваните проби е показана на фиг. 2. Резултати от измерване на микровълновите свойства на материалите на еластомерна основа, съдържащи модифициран и немодифицирани пълнители за фиксирана честота в “X” обхват е показано на фиг. 3 и фиг. 4



Фигура 3. Коефициент на отражение $|\Gamma|$



Фигура 4. Коефициент на затихване α , dB/cm

Пробите, съдържащи модифициран пълнител, имат по-висока диелектрична проницаемост в сравнение с немодифицираните, като това изменение е по-високо при пробата 3. Това изменение е следствие на отложеният въглероден слой. От фиг. 3 се вижда, че коефициента на отражение е по-висок при пробите съдържащи модифициран пълнител в сравнение с немодифицираните, същата зависимост се е получена и при коефициентите на затихване. По-високият коефициент на отражение при модифицираните проби, особено изразено при проба 3, е следствие на агрегирането на частиците получени в процеса на модификация.

3. Заключение

Изследвана е възможността за създаване на двуфазен абсорбиционно-активен по отношение на електромагнитните вълни пълнител с микро до нано размери. Химичният и рентгенофазовият анализ показват, че с използване на разтвор на новолачна смола се постига по-добра модификация с въглерод.

Пробите след стареене имат по-високи стойности на 100 % удължение на вулканизатите. Якостта на опън при модифицираните проби е по-ниска в сравнение с немодифицираните, като разликите са в границите 2,94 – 6,99 kg/cm². Относителното удължение при пробите след стареене е по-ниско в сравнение с пробите след вулканизация. Пробите, съдържащи модифициран пълнител, имат по-висока диелектрична проницаемост в сравнение с немодифицираните, но по-нисък коефициент на отражение.

Литература

1. Wangeman R. F., S. F. Cleary, The in vivo effects of 2,45 GHz microwave radiation of rabbit serum components and sleeping times, Radiat. Environ. Biophysics, Vol. 13, 1976, pp 89-103.
2. Frey A.H., Data analysis reveals significant microwave induced eye damage in humans, journal of Microwave, POWER, Vol. 20, No. 1, 1985, pp 53-55.
3. Bernhardt J. H., The establishment of frequency dependent limits for electric and magnetic fields and evaluation of indirect effects, Radiation and Environmental Biophysics, Vol. 27, 1988, pp 1-27.

4. Barnes, F. S., Radio – Microwave interaction with biological materials, *Health Physics*, Vol. 56, No. 5, 1989, pp 759-766.
5. Iliev Vl., D. Grigorova, N. Dishovsky, S. Borros, M. Marinov, “Free Space Measurement in Rubber Based Microwave Absorbers Containing Waste Dispersion Phases from the Metallurgy, *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 42, No. 2, 2007, pp 141-146.
6. Grigorova D., N. Dishovsky, Vl. Iliev, Effect of Waste Dispersion Phases from the Extraction Metallurgy on the Rheological, Electrical and Microwave Properties of Nitrile Butadiene Rubber Based Composites, *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 42, No. 4, 2007, pp 355-358.
7. Dishovsky N. Rubber Based Composites With Active Behaviour to Microwaves (Review), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 44, No. 2, 2009, pp 115-122.
8. Dikova Ts. Main Technologies for Production of Nanopowders and Bulk Nanomaterials for Mechanical Industry, *International Congress machines, Technologies, Materials*, 2010.