

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Провоторова Д.А., Митченко А.Е.

Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ Волгоградский государственный технический университет, 404121, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса, 42а; e-mail: d.provotorova@gmail.com

В работе исследована возможность модификации непредельных каучуков с применением микроволнового излучения с целью улучшения прочностных свойств эластомерных композиций на их основе. Выявлено, что в процессе такой модификации происходит улучшение физико-механических свойств как ненаполненных, так и наполненных резин на основе этиленпропиленового и хлоропренового каучуков в среднем в 1,5-2,5 раза при сохранении показателя твердости. Установлено, что обработка хлоропренового каучука, предварительно модифицированного фосфорборазотсодержащим олигомером ФЭДА, в токах сверхвысокой частоты способствует ускорению взаимодействия данного модификатора с каучуком. При СВЧ-нагреве тепловыделение происходит непосредственно в объеме материала, поэтому такой нагрев является более эффективным. Проведены спектральные исследования исходных и модифицированных каучуков, подтверждающие изменение степени кристалличности полимера, а также усиление взаимодействия каучука с модификатором ФЭДА.

Ключевые слова: модификация, микроволновое излучение, эластомерные композиции, вулканизированные резины, физико-механические свойства

IMPACT OF MICROWAVE RADIATION ON STRENGTH PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON UNSATURATED RUBBERS

Kablov V.F., Keibal N.A., Provotorova D.A., Mitchenko A.E.

Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University, 42a Engelsa Street, 404121, Volzhsky, Volgograd Region, Russia; e-mail: d.provotorova@gmail.com

A possibility of modification of unsaturated rubbers with microwave radiation for increasing strength properties of elastomeric compositions based on them has been studied in the work. It has been revealed that such modification leads to improving physical and mechanical characteristics of unfilled and filled rubbers based on ethylene-propylene-diene and chloroprene elastomers 1,5 – 2,5 fold on average keeping the same values of hardness. It has been established that microwave heating of chloroprene rubber provided its preliminary modification with phosphorus, boron and nitrogen containing oligomer PEDA, accelerates interaction of the modifier with the rubber. When a material exposed to super high frequency thermal treatment, the heat releases in bulk of the material, so the whole process becomes more effective. Infrared spectral characterization of initial and modified rubbers that confirmed a change in crystallinity and an increase in interaction of PEDA modifier with the rubbers has been carried out.

Keywords: modification, microwave radiation, elastomeric compositions, vulcanized rubbers, physical and mechanical properties

Для интенсификации процессов модификации полимерных материалов широко используются электрофизические методы, такие как упругие колебания звукового и ультразвукового диапазонов частот, виброобработка, токи высокой частоты, лазерное, электронное и ультрафиолетовое излучения.

Необходимость в альтернативных технологиях модификации полимеров связана с многостадийностью традиционных процессов, высокими энерго- и трудовыми затратами, экологической напряженностью производства. Исследования по применению электрофизических методов обработки материалов и изделий показывают эффективность использования для этой цели энергии сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных колебаний. За прошедшие десятилетия выполнены разносторонние исследования

термического воздействия СВЧ электромагнитного поля на диэлектрические материалы. В настоящее время также проводится немало исследований, посвященных разработкам материалов с комплексом тех или иных свойств, улучшенных за счёт применения микроволнового излучения.

Микроволновые технологии, в отличие от традиционных методов модификации, обладают рядом преимуществ: сокращением длительности технологических процессов на два и более порядка, упрощением производственной установки, более низким энергопотреблением, улучшением экологического состояния и чистоты на производстве, возможностью получения изделий нового лучшего качества, объемный и безынерционный нагрев, возможность формирования и поддержания требуемого распределения температурного поля в любой конечной области пространства и т.д. [2, 3, 10].

В этой связи были проведены экспериментальные исследования по воздействию микроволнового излучения на непредельные каучуки с целью повышения физико-механических показателей эластомерных композиций на их основе.

Экспериментальная часть

В работе проводилась обработка этиленпропиленового каучука марки СКЭПТ-50 токами СВЧ в течение 60 сек в микроволновой установке, генерирующей частоту микроволн 2,45 ГГц, после чего производилось его смешение с ингредиентами резиновой смеси в соответствии с рабочей рецептурой, применяемой при изготовлении конвейерных лент, а также прокладочных и уплотнительных материалов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях в металлургической промышленности.

Полимерные композиции, содержащие хлоропеновый каучук марки Байпрен и модификатор ФЭДА, ненаполненные и наполненные техническим углеродом в количестве 0,5 масс. ч., обрабатывались токами СВЧ в течение 20 сек, после чего смешивались с остальными ингредиентами согласно стандартной рецептуре, применяемой в резиновой промышленности [1].

Модификатор ФЭДА, разработанный на кафедре ВПИ (филиал) ВолгГТУ, представляет собой продукт взаимодействия эпоксидной смолы, бората метилфосфита и анилина в соотношении 2,5:1:2,5. Ранее использовался в качестве огнетеплозащитного покрытия для стеклопластиков [8], а также с целью повышения адгезионных свойств клеевых составов на основе хлорированного натурального и хлоропенового каучуков [4-6].

Приготовление, смешение и вулканизация резиновых смесей осуществлялось в соответствии со стандартными методиками с использованием двухроторного микросмесителя периодического действия типа «Brabender» с регулируемым электрообогревом и скоростью вращения роторов, а также вулканизационного пресса Csepel PHG-2 212/4. Кинетика вулканизации приготовленных резиновых смесей оценивались с помощью реометра Monsanto

100S.

Все физико-механические испытания проводили не ранее чем через 16 часов после вулканизации резиновых смесей. Предел прочности при растяжении, относительное и остаточное удлинение образцов определяли в соответствии с ГОСТ 270-75. Количество образцов не менее пяти. Твердость по Шору определяли в соответствии с ГОСТ 263-75*, эластичность по отскоку - согласно ГОСТ 27110-86.

Спектральные исследования исходных и модифицированных микроволновым излучением полимерных композиций проводились на ИК-Фурье спектрометре марки EQUINOX 55 (BRUKER, Germany) с элементом KRS-5.

Обсуждение результатов

Использование СВЧ-нагрева позволяет увеличить пограничную поверхность между полимерной матрицей и распределенным модификатором, а также взаимодействие на этой поверхности, что существенно влияет на прочностные характеристики полученного композита [9]. Следует отметить, что на темп нагрева составляющих частей полимерного композита существенно влияет полярность полимера [7]. Результаты исследований по модификации токами СВЧ полимерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние обработки этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50 микроволновым излучением на физико-механические показатели вулканизированных резин на его основе

Физико-механические показатели	Шифр резиновой смеси*	
	1	2
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	11,6	13,5
Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{отн}$), %	570	554
Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост}$), %	24,8	18,4
Твердость Шор А, усл. ед.	57	58
Эластичность по отскоку, %	43	41
*Режим вулканизации 165 °С, 40 мин 1 – исходная резиновая смесь; 2 – резиновая смесь, содержащая каучук, обработанный в токах СВЧ вместе с модификатором ФЭДА и техническим углеродом.		

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что обработка СКЭПТ-50 в токах СВЧ способствует повышению прочностных показателей наполненных резин на его основе на 20 % относительно исходных значений. При этом уменьшается остаточное

удлинение образцов и сохраняется их твердость.

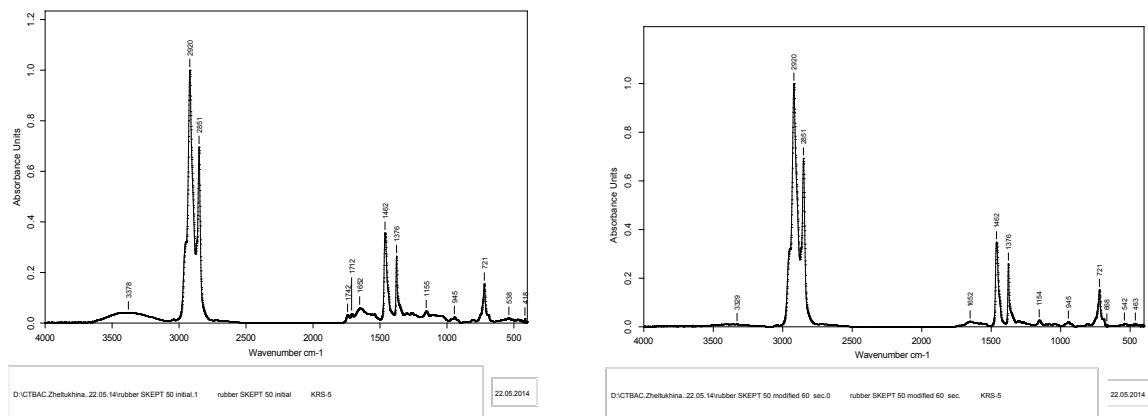


Рис. 1. ИК-Фурье спектры МНПВО образцов каучука СКЭПТ-50: а – исходный; б – обработанный в токах СВЧ

На рис. 1 приведены результаты ИК-Фурье спектральных исследований исходного и модифицированного каучуков, которые показывают изменение интенсивности полос поглощения в области 1600-1800 см⁻¹, соответствующей валентным и деформационным колебаниям С=С связей, а также 400-600 см⁻¹, которая соответствует деформационным колебаниям =СН₂ групп.

Уменьшение интенсивностей указанных полос поглощения, по-видимому, связано с конформационными изменениями в структуре макромолекул каучука.

В работе также была изучена возможность применения микроволнового излучения для ускорения взаимодействия фосфорбозотсодержащего олигомера ФЭДА с хлоропреновым каучуком.

Установлено, что обработка хлоропренового каучука вместе с указанным модификатором в токах СВЧ приводит к значительному улучшению физико-механических свойств как наполненных, так и ненаполненных резин на его основе. Прочность образцов при разрыве повышается в среднем в 1,5 - 2,5 раза, твердость сохраняется на уровне исходных значений (таблица 2).

Таблица 2

Влияние микроволнового излучения на физико-механические показатели резин на основе хлоропренового каучука Байпрен, исходного и модифицированного ФЭДА

Физико-механические показатели	Шифр резиновых смесей*							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	ненаполненные				наполненные			
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	10,3	20,3	14,4	17,2	7,7	19,1	13,0	17,8
Относительное удлинение при	600	862	867	872	428	834	750	882

разрыве ($\epsilon_{отн}$), %								
Относительное остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост}$), %	16,0	10,4	9,3	9,6	7,2	10,4	12,0	8,8
Твердость Шор А, усл. ед.	47	48	42	41	44	41	40	39
Эластичность по отскоку, %	52	38	51	54	54	46	52	51
*Режим вулканизации 145 °С, 20 мин Рецептуры 3, 4, 7, 8 содержат ФЭДА к количеству 3 масс.ч.; Рецептуры 2 и 6 содержат каучук, обработанный в токах СВЧ в смеси с тех. углеродом в течение 20 сек; Рецептуры 4 и 8 содержат каучук, обработанный в токах СВЧ в смеси с ФЭДА и тех. углеродом в течение 20 сек.								

Проведенные спектральные исследования исходных и модифицированных хлоропреновых каучуков (рис. 2 а-г) показывают, что после модификации ненаполненных полимерных композиций в токах СВЧ (рис. 2 а, б) наблюдается появление новых пиков в области 1400-1450 см⁻¹ и 1100–1250 см⁻¹, что может объясняться изменением содержания изотактической и аморфной фаз в полимере, и, следовательно, степени его кристалличности.

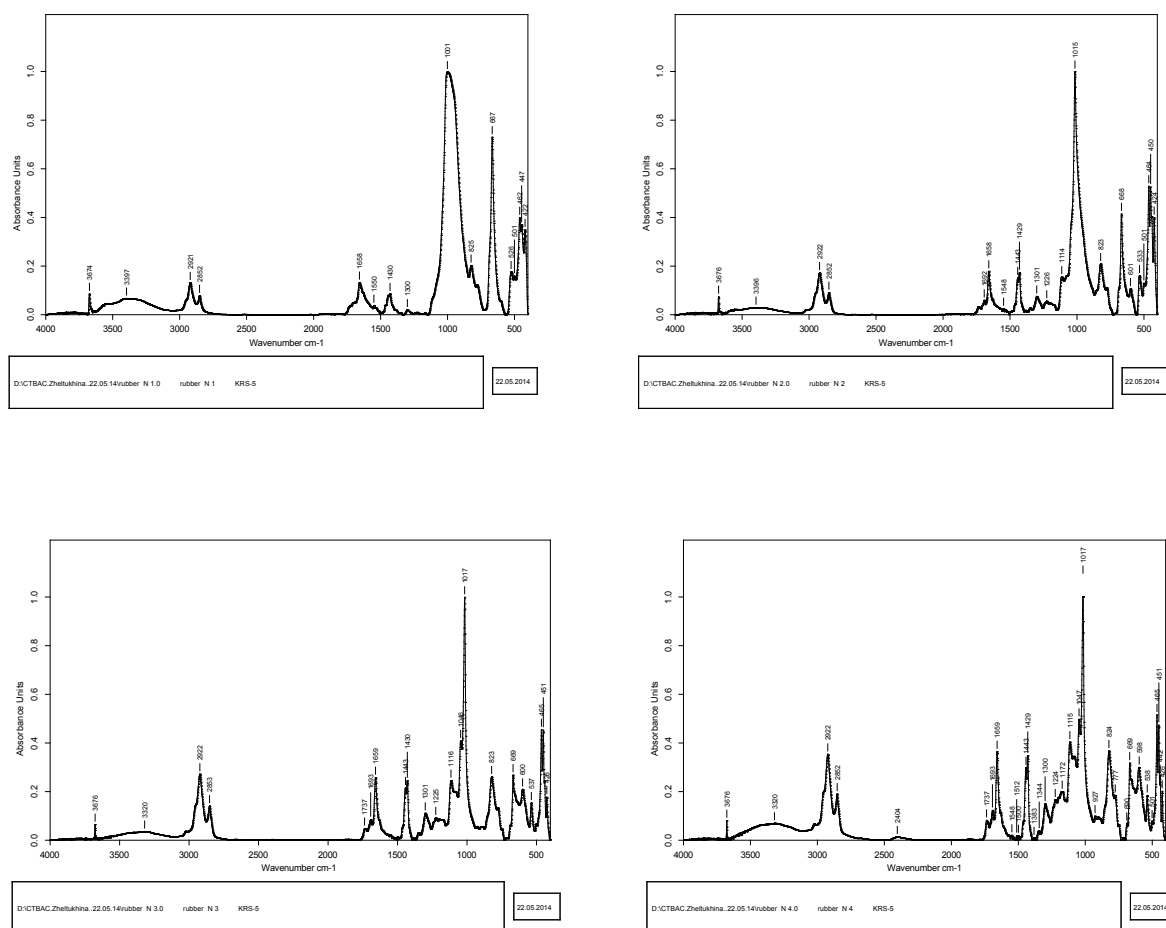


Рис. 2. ИК-Фурье спектры МНПВО образцов хлоропренового каучука: а – исходный; б – обработанный СВЧ; в - модифицированный ФЭДА; г - модифицированный ФЭДА и обработанный СВЧ

В процессе обработки микроволновым излучением происходит достаточно сильный нагрев образца, в связи с чем, полосы поглощения, интенсивность которых после модификации уменьшается до минимума, можно рассматривать как полосы кристалличности, а полосы поглощения с большей интенсивностью - отнести к аморфной фазе полимера.

При введении в состав каучука ФЭДА (рис. 2 в) наблюдается появление пиков в области 1200 - 1300 см⁻¹, отвечающей за колебания группы –P=O. Наличие пиков в области 1000-1050 см⁻¹ идентифицируются как полосы поглощения -P-O- связи. Пик с частотой 1737 см⁻¹ указывает на присутствие транс-изомеров макромолекул полимера, а снижение интенсивности колебаний в области 650-700 см⁻¹, свидетельствует о взаимодействии атомов Cl в каучуке с аминогруппой –NH– модификатора.

После обработки полимерной композиции, содержащей ФЭДА, микроволновым излучением (рис. 2 г), наблюдается появление пика с частотой 2404 см⁻¹, характерного для вторичных аминов, что подтверждает усиление взаимодействия каучука с модификатором ФЭДА.

Заключение

Таким образом, обработка полимерных материалов микроволновым излучением является эффективным методом модификации, поскольку позволяет значительно улучшить комплекс свойств готовых резинотехнических изделий, что в дальнейшем способствовало бы расширению их ассортимента.

Работа выполнена при поддержке проекта "Разработка модификаторов и функциональных наполнителей для огне-, теплозащитных полимерных материалов", выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Список литературы

1. Захарченко П.И. Справочник резинщика / П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов. – М.: Химия, 1971. – 587 с.
2. Калганова С.Г. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле: автореф. дис. докт. техн. наук. - Саратов, 2009. – 34 с.
3. Модификация хлорированного натурального каучука в токах сверхвысокой частоты как способ повышения адгезионных свойств / В.Ф. Каблов [и др.] // Проблемы шин и резинорезинных композитов: [матер.] 24-го симпозиума (14–18 сентября 2013 г.) / Науч.–техн. центр "НИИШП". – М., 2013. – С. 141–142.
4. Модификация хлорсодержащих каучуков аминоксидосодержащими добавками с целью улучшения адгезионных характеристик при склеивании резин [Электронный ресурс] / А.Е. Митченко [и др.] // VI Международная студенческая электронная научная конференция

«Студенческий научный форум». 2014. URL: <http://www.scienceforum.ru/2014/510/4835> (дата обращения 04.07.2014).

5. Модификация хлорсодержащих каучуков аминифосфорсодержащими добавками с целью улучшения адгезионных свойств / А.Е. Митченко [и др.] // Материалы XXIV Менделеевской конференции молодых учёных, посвящ. 180-летию со дня рожд. Д.И. Менделеева, г. Волгоград, 21–25 апр. 2014 г.: тез. победителей I тура / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – С. 97.

6. Модификация хлорсодержащих каучуков аминифосфорсодержащими добавками с целью улучшения адгезионных характеристик при склеивании резин / А.Е. Митченко [и др.] // Современные наукоёмкие технологии. – 2014. – № 7 (ч. 2). – С. 107.

7. Попов А.Г., Завражин Д.О., Баронин Г.С. Влияние СВЧ-излучения на свойства модифицированного АБС-сополимера [электронный ресурс] // НОЦ ТамбГТУ – ИСМАН «Твердофазные технологии», II Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 27-29 октября 2010 г. С. 123-125. - URL: <http://www.ruconf.ru/upload/iblock/a33/jedydzapuay%20scsaqtnnxfmp%20bkggdyquiu-2010%20xhxwimri.pdf> (дата обращения: 04.07.2014).

8. Способ получения огнезащитного покрытия для стеклопластиков: пат. 2507231 Рос. Федерация. № 2013103857/05; заявл. 29.01.2013; опубл. 20.02.2014. 4 с.

9. Способ формования термопластов: пат. 2350464 Рос. Федерация. № 2007123083/12; заявл. 19.06.2007; опубл. 27.03.2009. Бюл. № 9.

10. Фельдман Н.Я. Особенности проведения термических процессов в СВЧ-электромагнитном поле / Н.Я. Фельдман. - Современная электроника. - № 5, 2009. – с. 64–67.

Рецензенты:

Новопольцева О.М., д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиал) ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград;

Шиповский И.Я., д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология полимеров и промышленная экология» ВПИ (филиал) ВолгГТУ, г. Волгоград.