

Влияние окислительной модификации технического углерода N326 на его морфологические характеристики и свойства резин

Нагорная М.Н.¹⁾, Мышлявцев А.В. д.т.н., профессор²⁾, Тренихин М.В. к.х.н.³⁾,

¹⁾ ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», г. Омск;

²⁾ ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», г. Омск.

³⁾ ФГБУН Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения РАН, г. Омск

Исследовано влияние окислителей на свойства технического углерода (ТУ) N326 и резин с его применением на основе бутилкаучука в сравнении с канальным техническим углеродом K354.

Выявлено, что введение окисленных образцов технического углерода N326 в состав резиновых смесей в сравнении с исходным позволяет увеличить условную прочность резин при растяжении с 15,3 до 17,7 МПа, снизить их газопроницаемость до 50 %. Установлено, что применение в резинах на основе бутилкаучука в качестве наполнителя технического углерода N326, окисленного 30 %-ным пероксидом водорода, позволяет получить резину, близкую по свойствам к резине, наполненной техническим углеродом K354.

Ключевые слова: технический углерод, модификация, окисление, функциональные группы, бутилкаучук, резиновая смесь, резина, газопроницаемость.

Для производства ряда резинотехнических изделий требуются резины с многофункциональными свойствами, такими, как прочность, электропроводность, барьерные свойства, эластичность, стойкость к окислительному старению и др. Многие из вышперечисленных свойств обеспечивались за счет применения канального технического углерода K354. Благодаря высокому содержанию кислорода, находящемуся преимущественно в форме поверхностных функциональных групп, и шероховатому рельефу поверхности канальный технический углерод K354 обладает высокой адсорбционной активностью по отношению к ингредиентам резиновых смесей, выполняющим функцию регуляторов реакции вулканизации, тем самым придавая резиновым смесям устойчивость к преждевременной вулканизации, в его присутствии резиновая смесь вулканизуется медленнее, чем в присутствии печного технического углерода аналогичной дисперсности. Технический углерод марки K354 применяется в производстве особо прочных резинотехнических изделий. Он хорошо диспергируется в полярных средах с образованием устойчивых дисперсий и обеспечивает устойчивость композитов к действию ультрафиолетового излучения [1].

В связи с закрытием Сосногорского газоперерабатывающего завода, являющегося единственным в России производителем канальных марок технического углерода, замена канального технического углерода К354 является чрезвычайно актуальной проблемой, поскольку в ряду выпускаемых печных марок технического углерода полный аналог канального по функциональному составу поверхности отсутствует [1].

В настоящее время в мировой практике ведутся исследования по поиску технологий, обеспечивающих получение продукта со свойствами, аналогичными К354. Одним из таких направлений является модификация печных марок технического углерода окислительным методом. В качестве окислителей перспективны активные формы кислорода. Данная модификация позволяет увеличить массовую долю кислорода и снизить рН водной суспензии технического углерода [1].

Из ряда печных марок технический углерод N326 по морфологическим свойствам наиболее близок к канальному К354, но не по содержанию функциональных групп [2]. Кроме того, канальный технический углерод содержит на своей поверхности от 5 до 7% кислорода [3].

С учетом вышеизложенного, была проведена модификация поверхности ТУ N326 активными формами кислорода (АФК) с целью увеличения содержания поверхностных функциональных групп – карбоксильных (КГ), фенольных (ФГ), лактоновых (ЛГ) и др. для получения практически полного аналога канального технического углерода К354.

Целью данного исследования явилось изучение влияния различных окислителей на морфологические характеристики технического углерода N326 и свойства резин с его применением и определение возможности применения его модификаций в резинах на основе бутилкаучука взамен технического углерода К354.

Объектами исследования явились образцы канального технического углерода К354 (обр. 1), печного технического углерода N326 (обр. 2) и опытные - на основе ТУ N326, окисленные активными формами кислорода (АФК): 2 %-ным пероксидом водорода в атмосфере воздуха, активированного озоном (обр. 3), 2 %-ным пероксидом водорода в атмосфере воздуха, активированного синглетным кислородом (обр. 4), синглетным кислородом (обр. 5), озоном (обр. 6), 30 %-ным пероксидом водорода (обр. 7). Полученные образцы имели в функциональном составе разное соотношение КГ, ФГ и ЛГ (табл. 1). Образцы технического углерода исследовали в составе резиновой смеси на основе бутилкаучука марки БК 1675Н (ООО «Тольяттикаучук», г. Тольятти).

3. Методы исследования

Резиновые смеси готовили в лабораторном резиносмесителе Р/С 4,5/20-140 с двухлопастными роторами. Время начала подвулканизации резиновых смесей определяли на приборе вискозиметр MV2000 по ГОСТ Р 54552-2011. Вулканизационные характеристики резиновых смесей исследовали на виброреометре MDR-2000 при температуре 153 °С в течение 60 минут. Определение скорости проницания газа азота чистотой 99,9 % через резину

проводили при нормальной температуре манометрическим методом при перепаде давления от атмосферного до 0,1 МПа по стандарту China GB 1038 с помощью прибора VAC-V2 фирмы «Labchink Instruments» (Китай). Скорость проникновения азота GTR выражали объёмом газа, прошедшего в течение 24 ч и при перепаде давления 0,1 МПа через единицу поверхности пластины резины заданной толщины. Физико-механические показатели резин определяли стандартными методами по ГОСТ 270-75. Анализ глобул и агрегатов в образцах проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа марки JEM-2100 «JEOL» методом ПЭМ.

4. Результаты и обсуждение

Из данных, приведенных в таб. 1, видно, что полученные образцы, окисленные активными формами кислорода, имеют разное соотношение функциональных групп. Окисление технического углерода пероксидом водорода 30%-ной концентрации приводит к наибольшему содержанию карбоксильных, лактоновых и фенольных групп на углеродной поверхности.

Таблица 1 – Функциональный состав исследуемых образцов технического углерода

Содержание кислородсодержащих групп, мг-экв/г:	Исследуемые образцы технического углерода						
	1	2	3	4	5	6	7
карбоксильные	0,046	0,003	0,012	0,013	0,006	0,01	0,035
лактоновые	0,045	0,006	0,003	0,006	0,028	0,013	0,042
фенольные	0,05	0,037	0,018	0,014	0,014	0,001	0,02

Наличие кислородсодержащих функциональных групп обуславливает высокую активность поверхности технического углерода к каучукам, ингредиентам резиновых смесей и промежуточным соединениям, выполняющим различные функции в формировании структуры вулканизатов и их свойств.

Как видно из таб. 2, функциональные группы технического углерода влияют на физико-механические показатели резин при растяжении. Усиление химического взаимодействия, уменьшение степени механохимической деструкции полимера вследствие стабилизации макрорадикалов каучука с увеличением количества кислородсодержащих групп на поверхности наполнителя приводят к увеличению условной прочности при растяжении [4]. Среди исследуемых резин резина с техническим углеродом N326, окисленным 30 %-ным пероксидом водорода, обладает наиболее высокой прочностью и находится на одном уровне с резиной, в которой в качестве наполнителя использовался образец канального технического углерода K354.

Таблица 2 – Физико-механические и технологические свойства резин с исследуемым техническим углеродом

Показатели	Серийная резина с обр. ТУ №1	Значения показателей исследуемых резин с окисленными образцами ТУ					
		обр. ТУ №2	обр. ТУ №3	обр. ТУ № 4	обр. ТУ № 5	обр. ТУ № 6	обр. ТУ № 7
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа	7,01	9,45	6,93	6,79	7,18	7,12	5,95
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	17,27	15,3	15,6	14,2	16,2	16,7	17,7
Относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), %	530	420	520	480	530	540	590
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	29	26	26	30	30	30	29
Скорость проникания азота, ($GTR \cdot 10^{-4}$), $\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot 0,1\text{МПа}$	1,20	1,70	1,21	1,50	1,62	1,53	1,14

Поскольку важнейшим эксплуатационным свойством резин на основе бутилкаучука является их низкая газопроницаемость, то представляло интерес сравнить скорости проникания газа опытных резин с резиной, где в качестве наполнителя использовался канальный технический углерод К354. На рис. 1 показаны зависимости коэффициента GTR газопроницаемости опытных резин от содержания функциональных групп в техническом углероде.

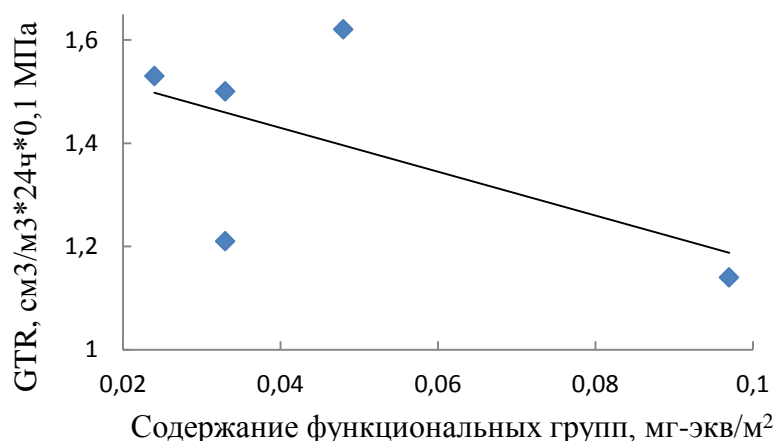


Рисунок 1

Зависимость скорости проникания азота GTR опытных резин, наполненных модифицированным техническим углеродом N326, от содержания функциональных групп

Снижение газопроницаемости опытных резин обусловлено тем, что функциональные группы взаимодействуют с макромолекулами бутилового каучука и, таким образом, участвуют в образовании достаточно плотного и

протяженного межфазного слоя [5], что в совокупности способствует улучшению газобарьерных свойств резин.

Из данных, приведенных в таб. 2, видно, что резина с образцом технического углерода N326, окисленным 30 %-ным пероксидом водорода, по скорости проникания газа находится на одном уровне с серийной резиной, где наполнителем является технический углерод K354, и превосходит некоторые исследуемые образцы по данному показателю практически на 50 %.

Поскольку резина, наполненная техническим углеродом N326, окисленным 30 %-ным пероксидам водорода, по свойствам близка к серийной резине с канальным техническим углеродом K354, то представляло интерес исследовать воздействие 30 %-ного пероксида водорода на поверхностные графеновые слои технического углерода N326.

Из анализа полученных результатов следует, что исследуемые образцы представляют собой агломераты углеродных частиц глобулярной формы с различной степенью разветвленности (рис. 2а, 3а, 4а). Первичные частицы по морфологии представляют собой глобулы разного размера. Средний диаметр глобул в образцах ТУ K354 и ТУ N326 составляет 29 нм. В случае образца ТУ N326, окисленного 30% пероксидом водорода, – 27. Для данных глобул наблюдаются структуры с низкой степенью упорядоченности графеновых слоев (рис. 2-4б).

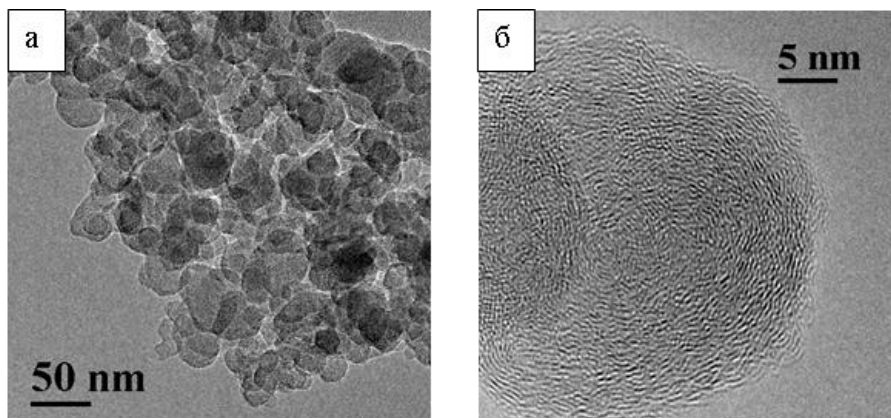


Рисунок 2

ПЭМ изображения образца технического углерода K354: агломераты углеродных глобул – (а), графеновые слои углеродной глобулы – (б).

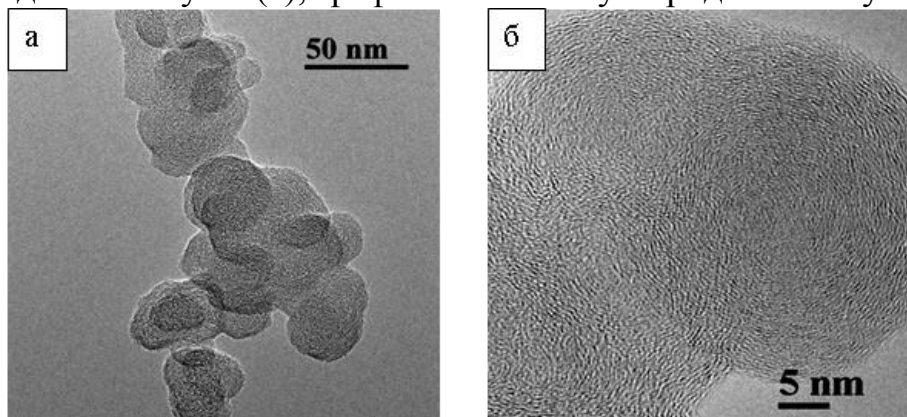


Рисунок 3 ПЭМ изображения образца технического углерода N326: агломераты углеродных глобул – (а), графеновые слои углеродной глобулы – (б).

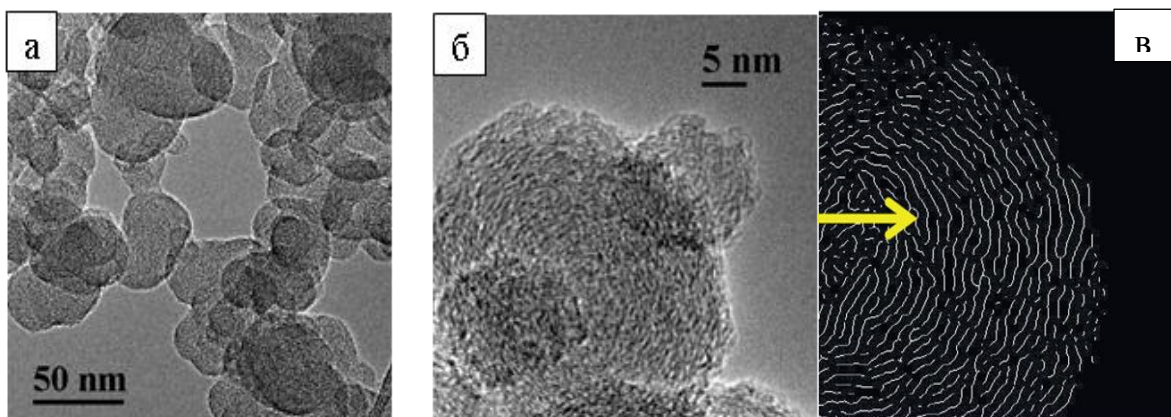


Рисунок 4

ПЭМ изображения образца технического углерода N326, окисленного 30%-ным пероксидом водорода: агломераты углеродных глобул – (а), графеновые слои углеродной глобулы – (б), контрастный снимок – (в).

При сравнении ПЭМ изображений образцов ТУ N326 и образца ТУ N326, окисленного 30% пероксидом водорода различий в морфологии не установлено (рис. 3, 4). Однако для окисленного образца ТУ характерна более рыхлая аморфная структура графеновых слоев (рис. 4) по сравнению с исходным образцом технического углерода N326 (рис. 3).

На контрастном снимке (рис. 4в) видно, что расположенные на периферии частиц графеновые слои искривлены к центру частиц, что обусловлено их напряженностью из-за валентных связей с краевыми атомами [6]. Изменение конформации углеродных слоёв и увеличение аморфизации структуры графеновых слоев создаёт предпосылки для увеличения площади адгезионных контактов наполнителя с глобулами бутилкаучука. Вследствие вышеизложенного происходит увеличение плотности макромолекул в межфазном слое и препятствие прониканию молекул газов по межфазным границам в резине, а также увеличение межфазного слоя, который обуславливает повышение комплекса эксплуатационных свойств резины [7].

4. Выводы

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что окислители в виде активных форм кислорода оказывают различное влияние на образование поверхностных функциональных групп технического углерода. Окисление технического углерода 30 %-ным пероксидом водорода приводит к образованию количества функциональных групп до уровня канального ТУ. Применение в резинах на основе бутилкаучука в качестве наполнителя технического углерода N326, окисленного 30 %-ным пероксидом водорода, позволяет улучшить упругопрочностные показатели резины, снизить ее

газопроницаемость и получить резину, близкую по свойствам к резине, наполненной канальным техническим углеродом К354.

Библиографический список

1. Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А., Моисеевская Г.В., Петин А.А., Караваев М.Ю. Инновационный дисперсный углерод. От идеи до технологии: монография / Минобрнауки России, ОмГТУ [и др.]- Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014.-312 с.
2. Г.И. Раздьяконова, Т.Ю. Цибулько, Е.А. Киселёва [и др.] Каучук и резина, 2011, 5, 6.
3. Fidel R.B. Laird, D. A., Thompson M.L. Evaluation of Modified Boehm Titration Methods for Use with Biochars // J. Environ. Qual. 2013.- no. 42.-P.1771–1778.
4. Панкратов В.А., Строев В.Н., Ляпина Л.А. Каучук и резина 1984 г., № 4 с.18-20
5. Раздьяконова Г.И., Киселева Е.А. Влияние функционального состава технического углерода на межфазные слои в каучуковой среде //Каучук и резина. 2013, №3, с. 40-43.
6. Раздьяконова Г.И., Кохановская О.А., Лихолобов В.А. Наносистемы 2015., № 2 с.180-188.
7. Yanwei Wen, Qing Yin, Hongbing Jia, Biao Yin, Xumin Zhang, Pengzhang Liu, Jingyi Wang, Qingmin Ji, Zhaodong Xu. Tailoring rubber-filler interfacial interaction and multifunctional rubber nanocomposites by usage of graphene oxide with different oxidation degrees [Text] / Yanwei Wen // Composites – 2017. – V. 2, № 3. - P. 237-259.