

УДК 544.122.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ГАЗОБАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

^{1,2}Нагорная М.Н., ^{2,3}Раздьяконова Г.И., ¹Ходакова С.Я., ²Румянцев П.А.

¹ФГУП «ФНИЦ «Прогресс», Омск, e-mail: Nagornaya_mail@mail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», Омск;

³ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения
Российской академии наук, Омск

Цель данного исследования – установить влияние протоногенных кислородсодержащих групп технического углерода на наноструктуру углеродного слоя и экспериментально проверить влияние наноструктуры технического углерода на скорость проникания газа через резину на основе бутилкаучука. В работе использовались два образца печного технического углерода (ТУ) N326 и N121, отличающихся пористой структурой: исходные и окисленные активными формами кислорода. Всесторонне оценили физико-механические характеристики наполненных резин на основе бутилкаучука. Отмечено, что введение окисленных марок ТУ N326 и N121 в состав резиновых смесей позволяет улучшить диспергирование наполнителя и снизить газопроницаемость резин. Установлена зависимость скорости проникания азота через резину от энергии конформации E_{sc} углеродного слоя наполнителя, что подтвердили математическое моделирование и экспериментальная проверка. Показано, что по значению E_{sc} можно прогнозировать газобарьерные свойства резин: чем будет выше E_{sc} , тем ожидается меньшая скорость проникания газа через резину.

Ключевые слова: технический углерод, функциональные группы, наноструктура, энергия конформации, бутилкаучук, резиновые смеси, резины, скорость проникания азота

PHYSICOCHEMICAL REGULARITIES OF THE FUNCTIONAL GROUPS INFLUENCE ON GAS BARRIER PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS

^{1,2}Nagornaya M.N., ^{2,3}Razdyakonova G.I., ¹Khodakova S.Ya., ²Rumyantsev P.A.

¹Federal research – productive centre «Progress», Omsk, e-mail: Nagornaya_mail@mail.ru;

²Omsk State Technical University, Omsk;

³Institute of the carbon processing problems SD RAS, Omsk

The purpose of this research was to determine the influence of carbon black protogenic oxygen-containing groups on the carbon nanostructure layer and to test experimentally the influence of carbon black nanostructure on the rate of gas penetrability the rubber based on butyl rubber. In the work there were used two samples of furnace carbon black (CB) N326 and N121 differed by their porous structure: the original and oxidized active forms of oxygen. It was evaluated thoroughly the physics-mathematical characteristics of filled rubbers based on butyl rubber. It was noted that the introduction of oxidized grades CB N326 and N121 into the composition of the rubber mixtures can improve the dispersion of the filler and to reduce gas penetrability through rubbers. It was stated the dependence of the rate of nitrogen penetrability through the rubber from conformation E_{sc} energy of filler carbon layer, that was confirmed by mathematical modeling and experimental testing. It is shown that according the value E_{sc} it is possible to predict the gas-proof properties of rubber: the more is the value E_{sc} , the less is the rate of gas penetrability through the rubber.

Keywords: carbon black, functional groups, nanostructure, energy conformation, butyl rubber, a comprehensive rubber compound, rate of nitrogen, penetrability through the rubber

Технический углерод широко применяют в производстве резин, красок и т.д. Он представляет собой гроздевидное образование псевдоглобулярных частиц, сращенных общими углеродными слоями протяженностью от 0,4 до 5 нм [1]. По данным высокоразрешающей электронной микроскопии (ПЭМ ВР) выявлено, что поверхностные углеродные слои технического углерода обладают особенной наноструктурой, а именно кривизной [1, 2], величина которой зависит от температуры синтеза, состава сырья, наличия гетероатомов. Изучение взаимосвязи между наноструктурой частиц

ТУ и его функциональными группами – такими, как карбоксильные (КГ), фенольные (ФГ), лактонные (ЛГ), наличие которых на поверхности углеродных материалов доказано ИК и РФЭС спектроскопией и химическим анализом – новое направление исследований углеродных материалов.

Согласно представлениям стереохимии макромолекул [3], различные геометрические (пространственные) формы, которые молекула может принимать в результате внутримолекулярных движений, проходящих без разрыва химических связей, называются конформациями [4]. Энергия термо-

динамически устойчивой конформации E_{sc} (steric energy) углеродного слоя включает составляющие энергий растяжения, изгиба, кручения и несвязанных взаимодействий (электростатического, дисперсионного притяжения и отталкивания) [5], вследствие этого E_{sc} можно принять за обобщающий параметр для характеристики наноструктуры углеродных слоёв.

Специальные компьютерные программы позволяют наблюдать изменения E_{sc} в молекулярных полисопряженных системах. Авторами [2, 6, 7] были замечены изменения в пространственном расположении полиароматического углеродного слоя при увеличении температуры синтеза ТУ. То же подтвердилось авторами [8] методом молекулярного моделирования конформаций углеродных слоёв с использованием прикладного программного обеспечения CambridgeSoft Chem3D Ultra 14.

Известно, что функциональные группы технического углерода могут взаимодействовать с макромолекулами каучуков, что приводит к образованию более высокого содержания углерод-каучукового геля [9], особенно с бутилкаучуком, который используют для получения резин с газобарьерными свойствами. Такие резины применяются в камерах автомобильных шин, бескамерных шинах, воздушных подушках, герметизирующих камерах, пневматических амортизаторах и т.д. [10], поэтому потребность в усилении газобарьерных свойств является актуальной.

Существует предположение о преимущественной диффузии газов через резину по межфазной границе полимера и наполнителя. Учитывая вышеизложенное, для снижения газопроницаемости резин представляется необходимым создание препятствий прониканию газа, что достигается либо увеличением межфазной поверхности и, таким образом, увеличением извилистости пути движения молекул газа, либо повышением адгезии полимера к поверхности наполнителя. Для осуществления адгезии необходимо обеспечить сближение субстратов, и поскольку кислородсодержащие группы углеродных слоёв приводят к увеличению их кривизны, то благодаря этому может увеличиться вероятность образования их физических связей с макромолекулами каучука. Однако в литературе сведения о роли функциональных групп углеродных слоёв на их наноструктуру и газобарьерные свойства резин отсутствуют.

В этой связи представляет интерес рассмотреть влияние разных функциональных

кислородсодержащих групп углерода на E_{sc} единичного графенового слоя, что даст возможность прогнозирования газопроницаемости резин.

Цель данного исследования – установить влияние протоногенных кислородсодержащих групп технического углерода на наноструктуру углеродного слоя и экспериментально проверить влияние наноструктуры технического углерода на скорость проникания газа через резину на основе бутилкаучука.

В работе использовали два образца печного технического углерода N326 и N121, отличающихся удельной поверхностью и пористой структурой. Общий удельный объём пор V_0 , установленный экспериментально по разности обратных плотностей – кажущейся в каучуке и истинной в гелии [11], – составил у N326 и N121, соответственно 0,06 см³/г и 0,17 см³/г. На их основе приготовили опытные образцы, окисленные активными формами кислорода: пероксидом водорода в атмосфере воздуха, активированного озоном и (или) синглетным кислородом. Полученные образцы имели в функциональном составе разное соотношение КГ, ФГ и ЛГ (табл. 1).

Резиновые смеси (бутилкаучук БК-1675Н – 100 мас.ч., серная вулканизирующая система – 3,3 мас.ч., технический углерод – 60 мас.ч.) готовили в лабораторном резиносмесителе Р/С 4,5/20-140 с двухлопастными роторами на основе бутилкаучука марки БК 1675Н (ООО «Тольяттикаучук», г. Тольятти). Вулканизацию резиновых смесей осуществляли в течение 55 мин при температуре 153 °С.

Скорость проникания газа азота чистотой 99,9% через резину измеряли 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 проникания азота GTR выражали объёмом газа, прошедшего в течение 24 ч при перепаде давления 0,1 МПа, через единицу поверхности пластины резины заданной толщины. Степень диспергирования (Д, %) наполнителя в резине оценивали с помощью прибора disperGRADER aview 660 AAD 1090 фирмы Alpha Technologies (США). Условное напряжение при 300%-ном удлинении, условную прочность при растяжении (f_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), относительную остаточную деформацию после разрыва резин определяли стандартными методами по ГОСТ 270-75.

Таблица 1

Физико-химические свойства образцов технического углерода

Наименование показателя	N326/N121, исходные	N326/N121, окисл. 2% H ₂ O ₂ и озоном O ₃	N326/N121, окисл. 2% H ₂ O ₂ и ¹ O ₂	N326/N121, окисл. ¹ O ₂	N326/N121, окисл. озоном O ₃	N326/N121, окисл. 30% H ₂ O ₂
1	2	3	4	5	6	7
Удельная площадь поверхности по многоточечной адсорбции азота (NSA), м ² /г	76 / 117	76 / 119	78 / 118	78 / 119	77 / 118	80 / 124
Удельная площадь поверхности по статистической толщине слоя (STSA), м ² /г	73 / 105	71 / 105	76 / 104	75 / 109	73 / 108	81 / 110
Содержание групп, мг-экв/г: КГ ЛГ ФГ	0,003 / 0,002 0,006 / 0,005 0,037 / 0,02	0,012 / 0,006 0,003 / 0,012 0,018 / 0,019	0,013 / 0,006 0,006 / 0,009 0,014 / 0,016	0,006 / 0 0,028 / 0,006 0,014 / 0,008	0,01 / 0,008 0,013 / 0,005 0,001 / 0,014	0,035 / 0,022 0,042 / 0,019 0,02 / 0,03
Относительное содержание групп: КГ ЛГ ФГ	1 / 1 2 / 2 12 / 10	3 / 2 1 / 2 5 / 6	2 / 2 1 / 3 2 / 5	2 / 0 4 / 2 1 / 2	10 / 2 1 / 2 13 / 4	2 / 7 2 / 5 1 / 9
Энергия конформации E _c углеродного слоя C ₁₀₆ с функциональным составом N326/N121, кДж/моль	0,34 / 0,40	0,49 / 0,54	0,41 / 0,49	0,36 / 0,37	0,41 / 0,50	0,50 / 0,83

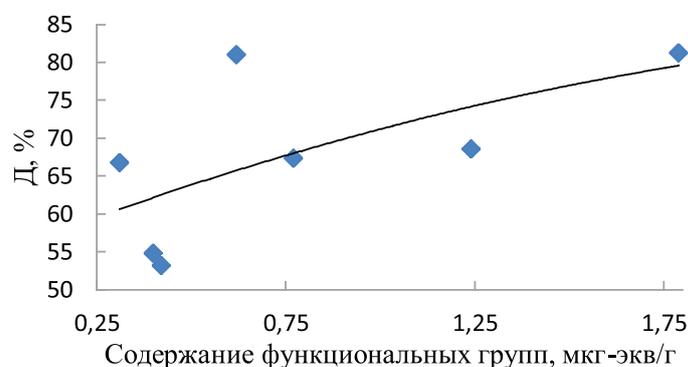


Рис. 1. Зависимость степени диспергирования в резине технического углерода N326 от содержания протоногенных функциональных групп

Удельную поверхность технического углерода определяли по методу ASTM D 6556 с помощью прибора Gemini 2380. Функциональные группы на углеродной поверхности определяли методом их селективной нейтрализации основаниями разной силы: NaHCO₃ (КГ), Na₂CO₃ (КГ + ЛГ) и NaOH (КГ + ЛГ + ФГ) по методике [12].

Известно, что в максимальной степени усиливающий эффект технического углерода может быть достигнут только при качественном диспергировании его в каучуке. По данным на рис. 1 прослеживается тенденция улучшения степени диспергирования (D, %) наполнителя в бутилкаучуке при введении более окисленного технического углерода N326 и N121 в состав резин (рис. 1).

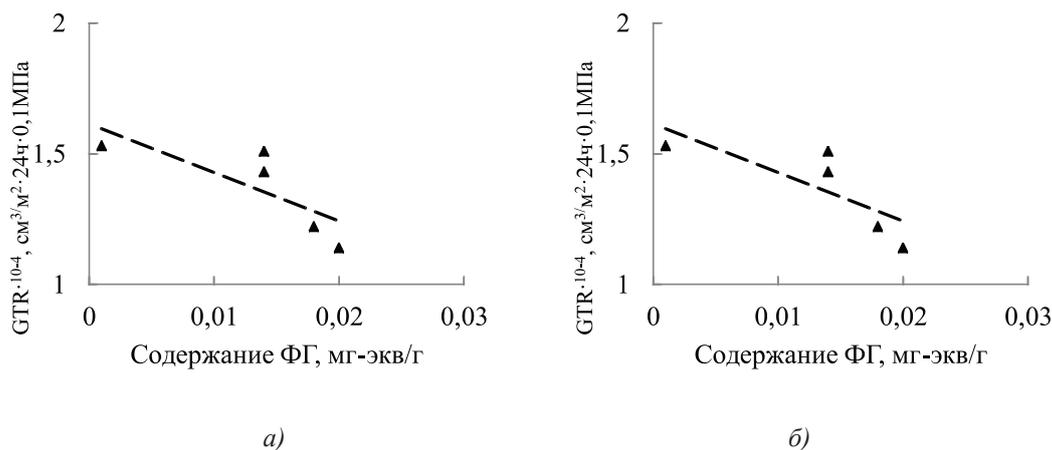


Рис. 2. Зависимость скорости проникновения азота GTR опытных резин, наполненных техническим углеродом N326 с разным содержанием карбоксильных (а) и фенольных (б) групп

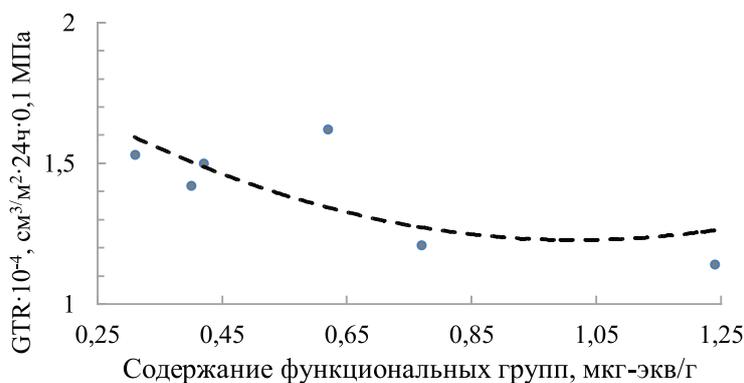


Рис. 3. Зависимость скорости проникновения азота GTR опытных резин, наполненных техническим углеродом N326 с разным суммарным содержанием протоногенных групп

Таблица 2

Физико-механические показатели резин

Показатели	исходные смеси		Значения показателей опытных резин				
	N326	N121	N326 N121				
			№ опытного образца				
1	2	3	1	2	3	4	5
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	9,45	10,45	6,93	6,79	7,18	7,12	5,95
			10,54	9,62	9,65	9,99	8,94
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	15,29	15,52	15,6	14,2	16,2	16,7	17,7
			16,16	15,72	15,89	16,25	16,68
Относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), %	420	430	520	480	530	540	590
			450	440	520	470	540
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	26	28	36	40	36	40	40
			31	30	30	30	40
Скорость проникновения азота, ($GTR \cdot 10^{-4}$), $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ч} \cdot 0,1 \text{MPa}$	1,70	6,14	1,21	1,50	1,62	1,53	1,14
			2,359	2,012	2,215	1,957	1,997

При сравнении скорости проникания азота (GTR) через резины с наполнителями, отличающимися объёмом микропор, установлено, что GTR резин с образцом N326 ($GTR = 1,7 \cdot 10^{-4}$) ниже, чем наполненных N121 ($GTR = 1,99 \cdot 10^{-4}$), что указывает на проникание газа через наноглобулярные частицы ТУ N121.

Отмечена тенденция снижения скорости проникания (GTR) азота через резину с увеличением суммарного содержания всех протоногенных кислородсодержащих групп (фенольных, карбоксильных и лактоновых) в техническом углероде (рис. 2, 3).

Однако точная оценка влияния каждой функциональной группы окисленного технического углерода на газопроницаемость резин затруднена из-за присутствия на углеродных слоях групп разного строения. В этой связи более информативным является обобщенный показатель энергии E_{se} единичного графенового слоя C_{106} , как суммы энергий растяжения, изгиба, кручения и несвязанного взаимодействия между слоями. С помощью прикладного программного обеспечения Cambridgesoft Chem3D Ultra 14 было проведено моделирование углеродного слоя при температуре 420 К, не вызывающей в реальных условиях термической десорбции функциональных групп углеродных слоёв [9] и рассчитана энергия конформации E_{se} для углеродных слоёв, схожих с реальными по функциональному составу. Выявлено, что при присоединении функциональных групп к краевым углеродным атомам возрастает дефектность углеродных слоёв не только по кривизне (при присоединении групп с одним атомом кислорода – ФГ или

ХГ), но и по изгибу (при присоединении групп с двумя (КГ) и тремя (ЛГ) атомами кислорода) (рис. 4).

Изменение E_{se} конформации углеродных слоёв создаёт предпосылки для увеличения площади адгезионных контактов наполнителя с глобулами бутилкаучука. Следствием этих процессов можно ожидать увеличение плотности макромолекул в межфазном слое и препятствие прониканию молекул газов по межфазным границам в резине. Таким образом, по значению E_{se} можно прогнозировать газобарьерные свойства резин: чем будет выше E_{se} , тем ожидается меньшая скорость проникания газа через резину.

Экспериментальная проверка подтвердила данное предположение: получена прямолинейная обратная зависимость экспериментально установленных значений GTR резин, наполненных N326, от значений E_{se} , рассчитанных методом моделирования на основе экспериментальных данных функционального анализа (рис. 5).

Полученная линейная зависимость демонстрирует, что снижение газопроницаемости резин соответствует увеличению энергии конформации углеродных слоёв, то есть их большей деформации. Снижение газопроницаемости резин обусловлено тем, что протоногенные группы углеродного наполнителя участвуют в образовании плотного и протяженного межфазного слоя. Макромолекулы бутилкаучука имеют конформацию глобулы. Для сближения атомов, образующих водородные связи и принадлежащих разным глобулам каучука и технического углерода, желателен изгиб углеродного слоя технического углерода. Мерой изгиба служит энергия конформации слоя.

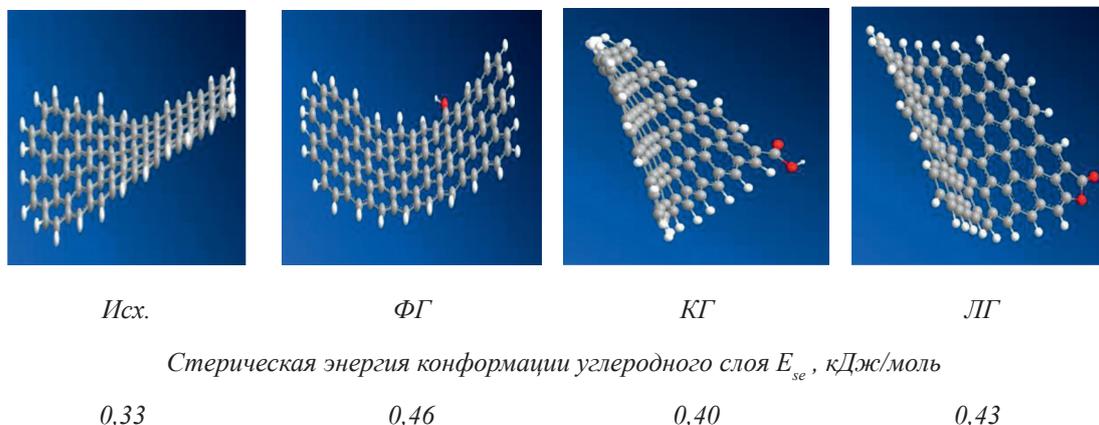


Рис. 4. Результаты моделирования углеродного слоя при температуре 420 К

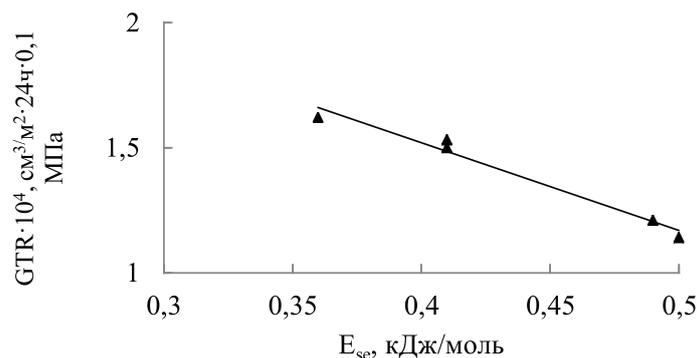


Рис. 5. Зависимость между скоростью GTR диффузии азота через резину, наполненную окисленными образцами технического углерода N326, и рассчитанной E_{se} по их функциональному анализу на углеродном слое C_{106}

Данное исследование показало, что путём направленной функционализации поверхности технического углерода, применяемого в качестве наполнителя резины на основе бутилкаучука, можно в 1,5 раза снизить скорость GTR диффузии азота через резину.

Таким образом, сочетание методов математического моделирования наноструктуры технического углерода и экспериментальных методов испытания резин привело к научному обоснованию получения нового модифицированного технического углерода и резин с улучшенными газобарьерными свойствами.

Список литературы

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. Vander Wal R.L., Tomasek A.J. Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions // *Combust. Flame.* – 2004. – Vol. 136. – P. 129–140.
3. Шейл Р. Бакстон, Стэнли М. Робертс Введение в стереохимию органических соединений. – М.: Мир, 2005. – 312 с.

4. Дядченко В.П. Введение в стереохимию Методическая разработка для студентов. – М.: МГУ, 1994. – С. 74.

5. Дмитриев Д.И., Головки А.К. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2010. – № 10. – С. 177–187.

6. Vander Wal R.L.I, Mueller C.J. Initial Investigation of Effects of Fuel Oxygenation on Nanostructure of Soot from a Direct-Injection Diesel Engine // *Energy Fuel.* – 2006. – Vol. 20 (6). – P. 2364–2369.

7. Hays M.D., Vander Wal R.L. Heterogeneous Soot Nanostructure in Atmospheric and Combustion Source Aerosols // *ReceiVed 2006.* – August 31.

8. Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А., Румянцев П.А., Вишневская А.Ю. Наноструктура технического углерода / Матер. VI Всероссийской конф. «Каучук и Резина – 2016: традиции и новации» Москва, 19–20 апреля 2016 г. – М.: ООО «Издательство КиР», 2016. – С. 54–55.

9. Нагорная М.Н., Раздьяконова Г.И., Румянцев П.А., Ходакова С.Я. Окисленный технический углерод для улучшения газобарьерных свойств резин: сборник научных трудов. – М.: ООО НПЦ ВЕСКОМ, 2016. – С. 373–378.

10. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дика Дж.С.; Пер. с англ. Под ред. Шершнева В.А. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

11. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1976. – С. 22.

12. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [Text] / H.P. Boehm // *Carbon.* – 1994. – V. 32, № 5. – P. 759–769.