

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В РЕЗИНОВЫХ СМЕСЯХ

Н.Л. Пантелеева, Д.Ф. Карчевский, А.А. Бородин

Получены углеродные наполнители методом самораспространяющегося пиролиза отходов древесины и электролизом каменного угля, определены их физико-химические свойства. Проведено изучение влияния полученных углеродных наполнителей на физико-химические свойства резиновых смесей для подрельсовых прокладок. Показана возможность использования комбинаций углеродных наполнителей и малоактивного технического углерода П803 в резиновых смесях для подрельсовых прокладок.

Введение

В настоящее время наиболее актуальной является проблема получения дешевых и качественных резинотехнических изделий. Применение наполнителей позволяет сократить расход каучука и направленно влиять на свойства получаемых резин. Основным наполнителем в технических резинах является технический углерод, получаемый различными способами из углеводородного сырья. В связи с дефицитностью сырья для производства технического углерода в последнее время идут поиски новых наполнителей минерального и растительного происхождения [1]. Разнообразие углеродных материалов по их происхождению, кристаллографической структуре и химическому составу представляет широкие возможности для получения резин с различными эксплуатационными свойствами. Литературные данные показывают, что некоторые из них, такие как тонкоизмельченные графит, мусковит улучшают обрабатываемость резиновой смеси, а, следовательно, и уменьшают износ оборудования и позволяют экономить электроэнергию, также повышают электропроводимость. Другие наполнители, такие как волластонит, технический алмазный углерод, улучшают физико-механические свойства резин. Углеродные материалы существенно отличаются по своим свойствам в зависимости от сырья, из которого они получены, и от способа их получения [1]. Кроме того, они всегда содержат примеси, сильно влияющие на свойства.

В данной работе проведено исследование свойств углеродных материалов, полученных из отходов древесины и из каменного угля, и изучение возможности использования их в резиновых смесях для эластичных прокладок- амортизаторов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования в работе использовали углеродные материалы,

полученные пиролизом древесины (образец 1) и электролизом каменного угля (образец 2).

Образец 1 получали в вертикальном трубчатом реакторе методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3]. Данный метод заключается в пиролизе древесины за счет теплоты, выделяющейся при ее частичном окислении кислородом воздуха. Для предотвращения озоления древесины обрабатывают раствором фосфорной кислоты, которая при протекании процесса пиролиза образует пленку конденсированных полифосфорных кислот и полиоксидов фосфора, препятствующую окислению полученного угля. Далее следуют процессы сушки и карбонизации древесины. Карбонизацию проводят в вертикальном трубчатом реакторе в токе воздуха. Известные и часто применяемые методы сопряжены с большими энергозатратами, так как теплота на проведение процесса подводится извне, причем часто используется электроэнергия. Кроме того, эти методы часто требуют очень сложного аппаратного оформления, т.к. пиролиз должен проходить без доступа кислорода. Достоинствами метода СВС являются простота аппаратного оформления и низкие энергозатраты на проведение процесса.

Образец 2 получали на оригинальной установке электролиза с цинковыми пластинами. Каменный уголь, содержащий 75-90% углерода, размалывался предварительно в кавитационно-лопастном диспергаторе до фракции 5-800 мкм, размол до фракции 5-100 мкм осуществлялся в диспергаторе роторно-пульсарного типа.

Электролиз проводился при напряжении 12 В при силе тока 0,5-0,6 А в течение 10 мин. Физико-химические свойства полученных углеродных наполнителей оценивали стандартными методами, применяемыми для анализа технического углерода [4].

Полученные образцы вводили в резиновую смесь для прокладок-амортизаторов (подрельсовых прокладок) на основе комби-

нации каучуков СКИ-3 и СКД (70 масс. ч. : 30 масс. ч.) (таблица 1).

Таблица 1

Содержание углеродных наполнителей в резиновых смесях

Наименование наполнителей	Дозировка, масс. ч. на 100 мас. ч. каучука				
	I	II	III	IV	IV
Тех. углерод марки П803	55	45	55	45	55
Образец 1	—	10	10	—	—
Образец 2	—	—	—	10	10

Физико-механические свойства резин определяли стандартными методами [5].

лей и технического углерода марки П803 (ТУ м. П. 803).

Результаты и их обсуждение

В таблице 2 приведены показатели свойств исследуемых углеродных наполните-

Таблица 2

Физико-химические показатели свойств углеродных наполнителей

Показатели	Образец 1	Образец 2	ТУ м. П. 803
Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	10,0	12,2	16,1
Адсорбция ДБФ, см ³ /100г	135	101	86
Йодное число, гJ ₂ /кг	108	97	12
pH водной суспензии	3,1	5,6	7,5
Светопропускание толуольного экстракта, %	99	92	87

Как видно из таблицы удельная поверхностная активность экспериментальных углеродных материалов несколько ниже, чем у ТУ м. П. 803. Однако, судя по показателям адсорбции ДБФ и йодному числу, материалы обладают способностью к структурообразованию, характерной для активных марок технического углерода, и высокой пористостью. Показатель pH является мерой оценки степени «окисленности» поверхности частиц. Низкие значения pH водной суспензии образца 1 обусловлены применением ортофосфорной кислоты в качестве антипирина для пропитки

опилок. Низкие значения pH образца 2, полученного в результате электролиза каменного угля, обусловлены, очевидно, наличием на поверхности частиц кислородсодержащих групп [6]. Высокие значения светопропускания толуольного экстракта свидетельствуют об отсутствии на поверхности частиц адсорбированных продуктов неполного пиролиза

Результаты испытаний образцов углеродных наполнителей в резиновых смесях для подрельсовых прокладок представлены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-механические показатели резин

Показатели	Варианты				
	I	II	III	IV	V
Условная прочность при растяжении, МПа	12,6	11,3	11,6	12,2	12,6
Относительное удлинение при разрыве, %	480	410	340	490	400
Твердость по Шору, усл. ед.	68	67	69	68	70
Истираемость, м ³ /ТДж	130	148	157	141	164
Эластичность по отскоку, %	34	36	34	34	36
Температурный предел хрупкости, °С	-52	-52	-54	-58	-60
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*м	2,0×10 ¹³	2,4×10 ¹³	0,21×10 ¹³	3,0×10 ¹³	0,61×10 ¹³

Результаты испытаний показывают, что при частичной замене ТУ м. П. 803 на исследуемые углеродные материалы показатели свойств резин практически не изменяются, за исключением истираемости. Некоторое снижение условной прочности при введении образца 1 обусловлено меньшей площадью поверхности частиц, доступной для взаимодействия с полимером, и снижением степени вулканизации резин при использовании углерода с низкими значениями рН водной суспензии и высокой пористостью поверхности [7]. Это, очевидно, является причиной повышения истираемости резин как с образцом 1, так и с образцом 2. По комплексу свойств, необходимых для эксплуатации подрельсовых прокладок, наиболее оптимальными свойствами обладают резины с углеродным материалом, полученным электролизом каменного угля.

Заключение

Изучение свойств углеродных наполнителей, полученных из отходов древесины и каменного угля в резиновой смеси для подрельсовых прокладок показал возможность использования их в комбинации неактивным техническим углеродом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савельева Н.В., Ланина Т.Ф., Жуковская Н.В. Использование мусковита в качестве наполнителя в резиновых смесях // Производство и использование эластомеров. – 2001. – №1. – С. 22-24.
2. Ершов Д.В. Исследование физико-химических свойств, адсорбционной и усиливающей активности углеродных наполнителей различной кристаллографической структуры. Автореф. дис. канд. техн. наук. СибГТУ, Красноярск, 2001. – 20 с.
3. Карчевский Д.Ф., Беушев А.А., Чемерис М.М. Изучение свойств активных углей, полученных в проточном реакторе в режиме самораспространяющегося синтеза // Ползуновский альманах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – С. 50-53.
4. ГОСТ 7885-86 Углерод технический для производства резины.
5. Лабораторный практикум по технологии резины: Учебное пособие для ВУЗов/ Н.Д. Захаров, О.А. Захаркин, Г.И. Кострыкина и др. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
6. Усиление эластомеров / Под ред. Дж. Крауса – М.: Химия, 1968. – С. 122-126.
7. Анфимова Э.А., Петрова С.Б., Лыкин А.С. Особенности строения вулканизационной сетки серных резин, наполненных техническим углеродом // Каучук и резина, 1977. – №5. – С. 12-16.