

УДК 622

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ОКИСЛЕНИЕМ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА С РАЗНЫМИ СОАГЕНТАМИ

А.Ю. Вишневецкая^a, студентка гр. ХТм-151, 1 курс, Г.И. Раздьяконова^{ab}
Научный руководитель: доцент, старший научный сотрудник, к.х.н.
Г.И. Раздьяконова.

^a Омский государственный технический университет, Омск, 644050, Россия

^b Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения
Российской академии наук, Омск, 644040, Россия

Технический углерод (далее, ТУ) широко используется в качестве усиливающего наполнителя при производстве резин, применяется в качестве черного пигмента в производстве печатных красок и лакокрасочных изделий, а также в качестве наполнителя пластмасс и оболочек кабелей для придания им специальных свойств [1-5].

Известно много способов модификации ТУ с целью изменения его внутренней структуры и химии его поверхности. Различают модификацию химическую, структурную, физическую. Все виды модификаций применяют в производстве ТУ. Так газификацией частиц ТУ получают его электропроводные марки П366-Э, П267-Э и др. [1, 2]. Сочетанием нескольких видов технического углерода в одном объеме получают ТУ П354 [3], а окислением азотной кислотой получают ТУ марки ПМН-130Н для полиграфии [4, 5].

В настоящее время изучается модификация ТУ путём окисления ТУ пероксидом водорода [6, 7] и (или) озоном [8]. Пероксид водорода относится к экологичным окислителям, но его использование не универсально: скорость реакции разложения зависит от многих факторов [9] (величины и шероховатости поверхности, содержания на ней металлов, функциональных групп, серы). Так, энергия активации разложения пероксида углерода в присутствии разных марок ТУ изменяется от 87 кДж/моль до 20 кДж/моль [10]. Поэтому для модификации окислением ТУ разных марок требуется в каждом конкретном случае проводить комплекс исследований с оценкой результативности окислителя.

Цель работы: изучить воздействие пероксида водорода, и его смесей с озоном, синглетным кислородом на функциональный состав технического углерода.

Объектами исследования служили образцы ТУ марок N 326, N121, П 366-Э и их модифицированные окислением производные. Для окисления использовали перекись водорода (медицинскую) по ГОСТ 177-88, озоновоздушную смесь, воздух, активированный синглетным кислородом.

Методика окисления

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
19-22 апреля 2016 г., Россия, г. Кемерово

Окисление проводили в лабораторном грануляторе. Раствор перекиси водорода добавляли в соотношении 1:1 к массе ТУ. При окислении перекисью водорода с соагентами воздушную атмосферу заменяли воздухом с добавкой озона из озонатора (400 см³/мин) или синглетного кислорода, для генерирования которого использовали устройство AIRNERGY+ Basis Plus («Airnergy AG» Germany) с фотокаталитическим активированием ($\lambda = 634$ нм) и скоростью потока 4 л/ч. Окисление проводили в течение 15 минут. Окисленный технический углерод высушивали при 125°C в течение 2 ч в слое толщиной не более 1 см и охлаждали на воздухе.

Методы исследования

Определение содержания функциональных групп осуществляли методом селективной нейтрализации основаниями [11,12]. Для этого к пробе технического углерода массой около 0,5000 г приливали 25 см³ раствора гидроксида натрия (натрия двууглекислого или натрия углекислого). Содержимое колбы встряхивали в течение 30 минут, фильтровали через мембраны Нуклепор. К 10 см³ фильтрата (аликвоте) добавляли 2 капли раствора фенолфталеина (метилового оранжевого) и титровали раствором хлористоводородной кислоты. Аналогично проводили контрольный опыт без технического углерода.

Суммарное содержание лактоновых, карбоксильных и фенольных групп ($ЛГ+КГ+ФГ$) и карбоксильных ($КГ$) или ($ЛГ+КГ$) в мг-экв/г рассчитывали по формулам

$$(ЛГ + КГ + ФГ) = \frac{(V_{хол} - V_{раб}) \cdot M \cdot V_{исх}}{V_{\phi} \cdot m}$$

$$(КГ) \text{ или } (ЛГ + КГ) = \frac{(V_{хол} - V_{раб}) \cdot M \cdot V_{исх}}{V_{\phi} \cdot m}$$

где $V_{исх}$ - объемы 0,01 М растворов гидроксида натрия, углекислого натрия или двууглекислого натрия, взятые на адсорбцию, см³.

$V_{раб}$ - объем 0,01 М раствора натрия гидроксида, израсходованный на титрование соляной кислоты в опыте с испытуемой пробой, см³;

$V_{хол}$ - объем 0,01 М раствора натрия гидроксида, израсходованный на титрование соляной кислоты в контрольном опыте, см³;

V_{ϕ} - объем аликвоты фильтрата, взятой для анализа, см³;

M - концентрация раствора гидроксида натрия, углекислого натрия или двууглекислого натрия в г-экв/л;

m - масса технического углерода, г.

Степень окисленности ТУ (X , отн.ед.) рассчитывали по формуле:

$$X = (КГ + ЛГ) / ФГ$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 видно, что различные активные формы кислорода (АФК), генерируемые окислителями на поверхности ТУ, по-разному влияют на содержание кислотных функциональных групп на поверхности технического углерода марки N326.

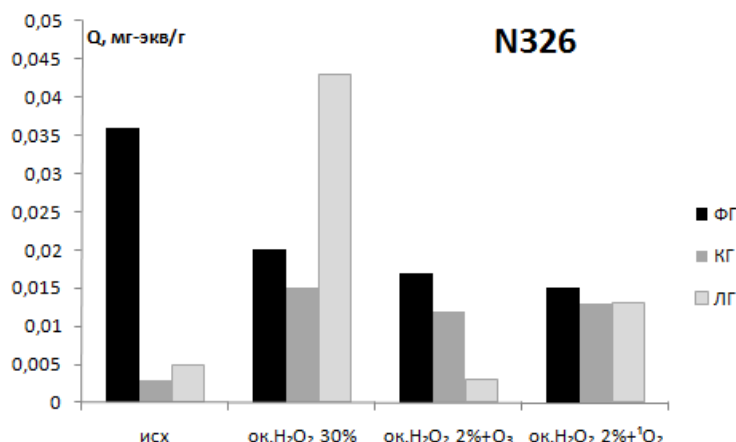
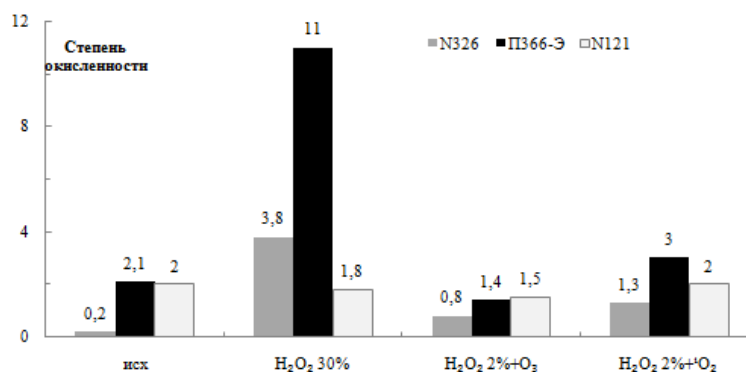


Рисунок 1. Влияние окислительных систем на содержание кислотных функциональных групп на поверхности технического углерода марки N326.

Технический углерод марки N121 по-другому окисляется теми же окислительными системами: степени его окисленности увеличены при использовании 2% H₂O₂ + ¹O₂, тогда как технический углерод марки N326



более окисляется системой (30% H₂O₂) (рис.2)

Рисунок 2. Влияние состава окислителя на степень окисленности технического углерода.

Известно, что окисление ТУ проходит в 3 стадии. Сначала образуются фенольные группы (стадия 1), из них - гидрохинонные и хинонные (стадия 2), на третьей стадии (стадия 3) - карбоксильные и лактоновые (рис.3).

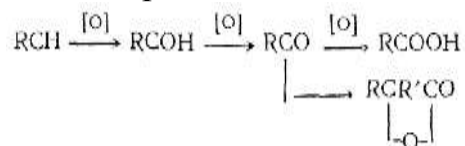


Рисунок 3. Предполагаемые стадии функционализации ТУ [11].

Согласно приведенной схеме окисления и данных о функциональном составе в таблице 1 показаны стадии функционализации, достигнутые при окислении испытуемых ТУ.

Таблица 1 Стадии функционализации технического углерода

Окислитель	Стадии функционализации		
	N326	N121	ПЗ66-Э
исходный	0	2	2
2% H ₂ O ₂ + O ₃	1	2	2
2% H ₂ O ₂ + ¹ O ₂	1	2	3
30% H ₂ O ₂	3	2	3

Из таблицы 1 видно, что наиболее устойчивым к воздействию АФК в условиях эксперимента является ТУ N326. Трудно окисляемым является и ТУ N121. По отношению к ПЗ66-Э все использованные окислители достигают 2 и 3 стадии окисления. Наибольшим окислительным действием на технический углерод обладает 30% H₂O₂, степень окисления достигает предельной. Однако его использование затруднительно из-за бурного образования кислорода и роста давления в аппарате, а также деструкции гранул ТУ. Использование ¹O₂ на практике преждевременно из-за отсутствия его генераторов. Поэтому для практики пока остаётся приемлемым сочетание слабо концентрированного 2%-ного раствора H₂O₂ с озонородной смесью.

Список литературы

1. Раздьяконова Г.И., Суровикин В.Ф. Синтез разновидностей электропроводного технического углерода путем термоокислительного пиролиза углеводородов. // Каучук и резина, 2012.- №5. - С.24 - 29
2. Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А. Закономерности синтеза технического углерода с повышенной электропроводностью и регулируемой наноструктурой методом термоокислительного пиролиза углеводородов / Каучук и резина 2013. - №3. - С. 16-19
3. Раздьяконова Г.И., Морозов Ю.Л., Канаузова А.А. и др. К вопросу о замене канального технического углерода К 354 в рецептурах резин для РТИ // Каучук и резина. 2013. № 3. С. 52.
4. Немеровец Н.Н., Суровикин В.Ф. Технология производства окисленных печных саж – заменителей газовой канальной сажи - Обзор. // М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. - 48 с.
5. Строев В.Н., Бабюк В.Н. // Сб. науч. тр. НИИПК УПН «Разработка и внедрение модифицированных типов технического углерода». - М.: 1981. - С. 3-19. - 124 с.
6. Беляева О. В., Краснова Т. А., Семёнова С. А., Гладкова О.С. Взаимодействие O₂, O₃ и H₂O₂ с активированным углем / Химия твердого топлива, 2011. - № 6, с. 61–64.
7. Patent 6120594 US. Hydrogen peroxide oxidation of carbon black / J.C. Curtis, G.A. Joyce, R.L. Taylor – Fil. 28.04.1999; iss. 19.09.2000-

8. Patent 6471933 US. Ozone-oxidized carbon black composition with low conductivity and improved color. / Dotson. A.O.– Fil. 26.02.1997.
9. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. Пер. с англ. Вигдоровича Г.Д.. Под ред. Горбанева А.И. М.: Издательство, 1958. - 578с
10. Раздьяконова Г.И., Кохановская О.А., Лихолобов В.А. Саморазложение пероксида водорода на поверхности дисперсного углерода // RENSIT, 2015, №7(2).- С.180 – 190
11. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука М.:Химия, 1968,- 472с.
12. Studebaker M.L. Direct Titration of the acidity of carbon blacks // Proc.5-th Conf. on Carbon, 1965. - v.2 .- P. 189 - 197 Pergamon Press Oxford.