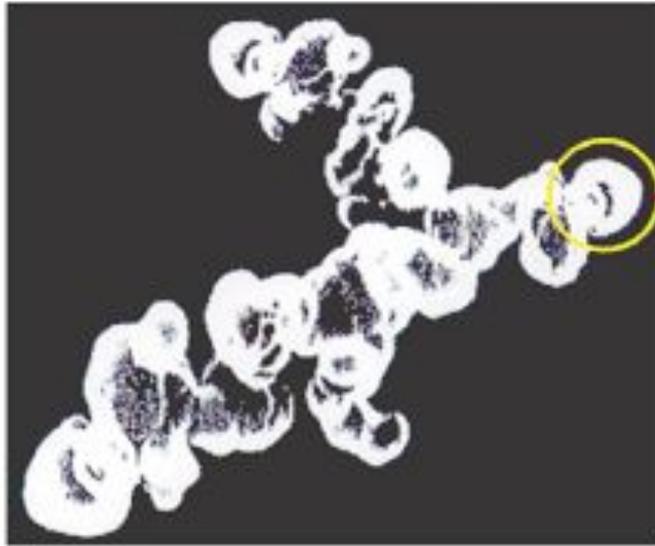




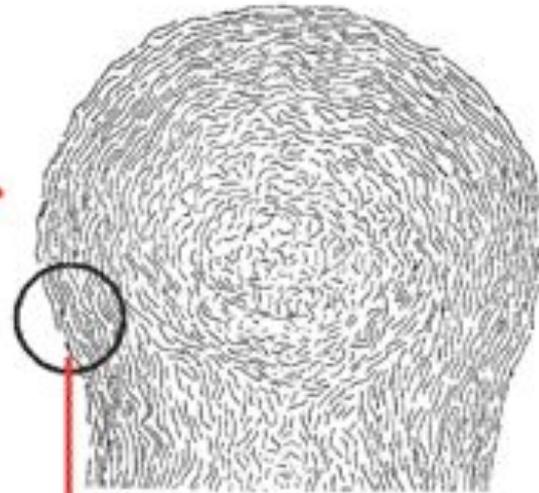
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ УГЛЕРОДНЫХ СЛОЁВ ПРИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Раздьяконова Г.И., Румянцев П. А.,
Вишневская А.Ю. , Свирский П.К.

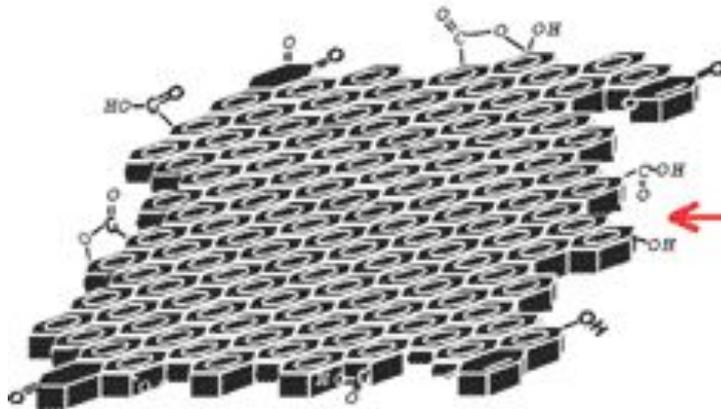
Схема строения технического углерода



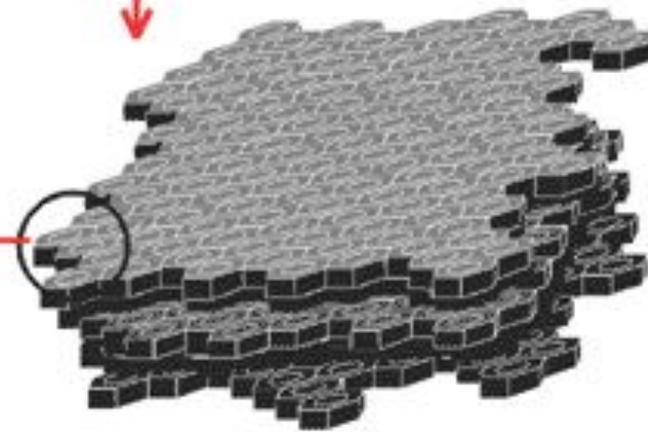
Агрегат



Глобула



Углеродный слой (графен)



Кристаллит (ОКР)

Рис.1 Схема строения технического углерода

Актуальность

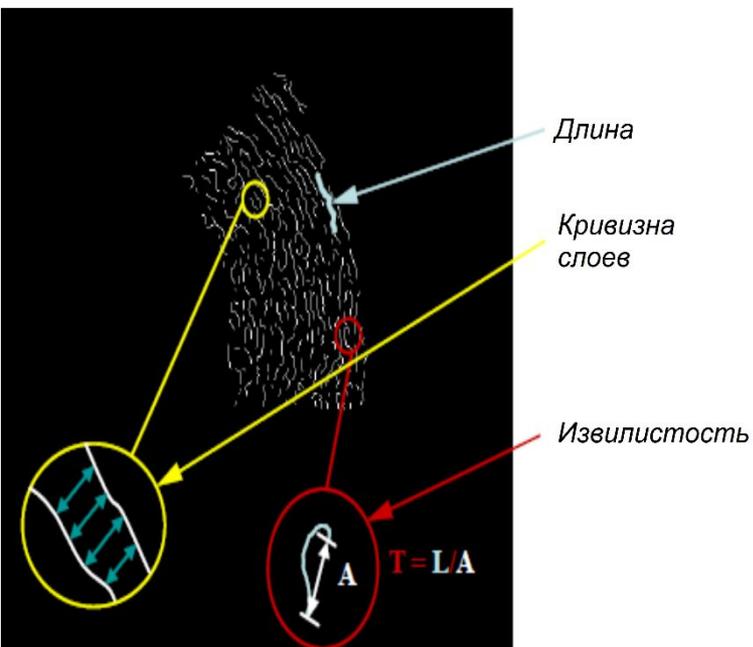


Рис. 2 Параметры микроструктуры технического углерода [1-3]

Рентгеноструктурный анализ

Средние размеры кристаллитов

L_a, L_c, d_{002}
ОКР

ПЭМ ВР

Полидисперсность углеродных слоёв и расстояний между соседними слоями

Кривизна и ориентация углеродных слоёв

1. Yehliu, K., Vander Wal R. L., and Boehman, A. L. *Carbon* 49:4256-4268 (2011).

2. Vander Wal R.L // www.eme.psu.edu/vanderwal-analysesof soot

3. Donnet J.-B., Custodero E., Wang T.K., Hennebert G. *Carbon* 2002.-vol.40.-PP.-163-167

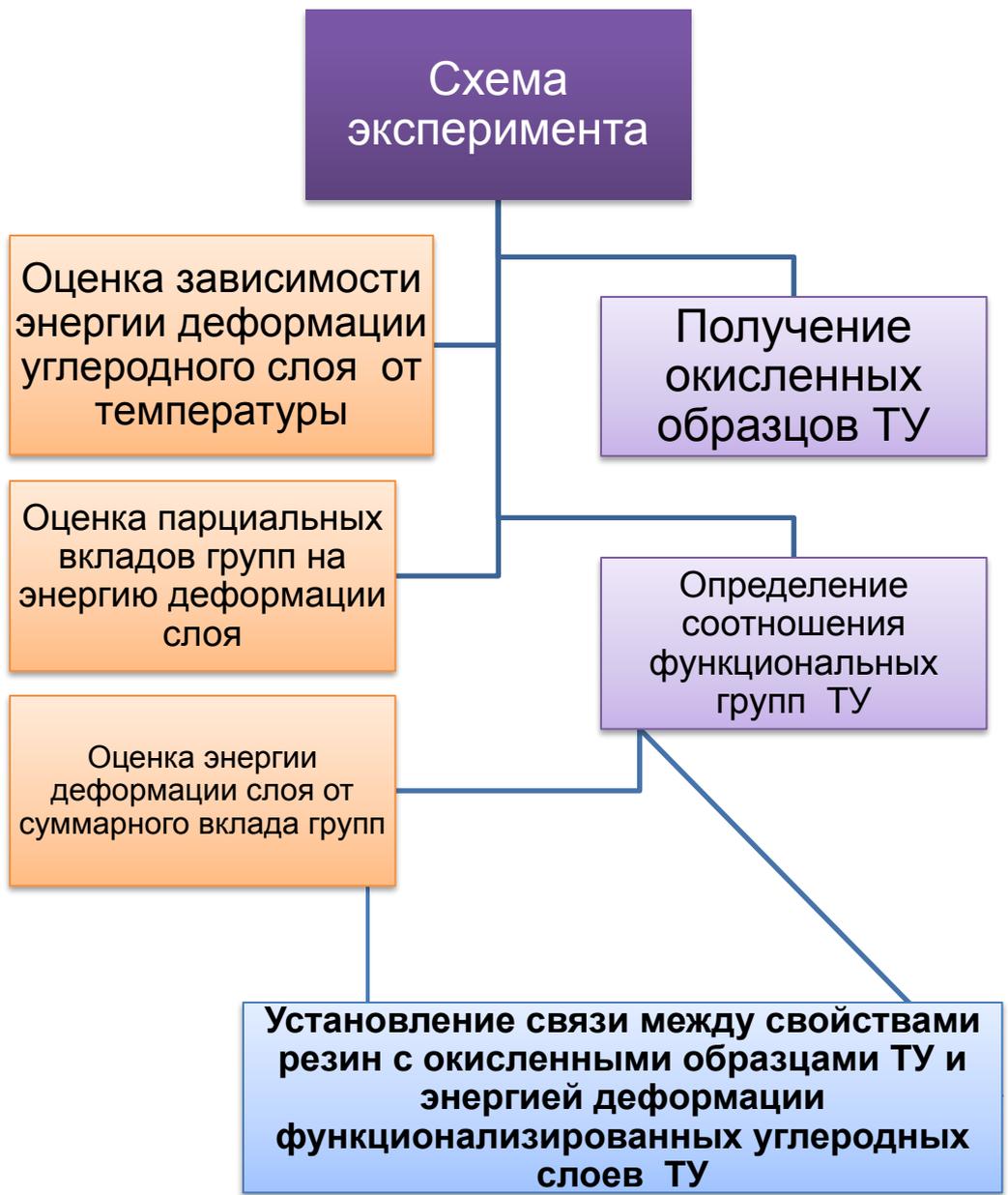
4. Gaddam C. K., Vander Wal R. L., Chen X., Yezerets A., Kamasamudram K. Reconciliation of carbon oxidation rates and activation energies based on changing nanostructure. *Carbon* 2016 .-vol.89.-PP.-545--556.

Цель работы

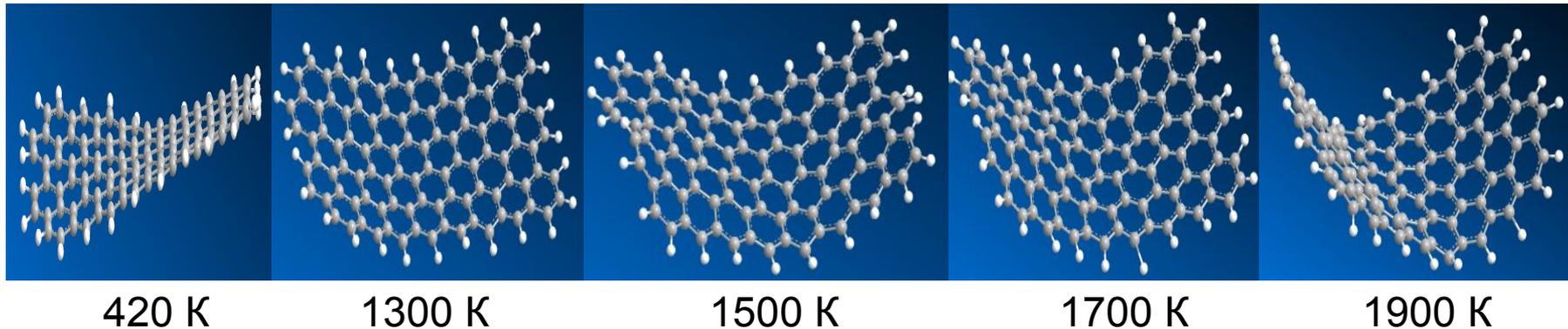
создание расчетно-экспериментального метода прогнозирования газопроницаемости резин на основе бутилового каучука , наполненного окисленным техническим углеродом

Задачи исследования

1. **Провести моделирование** деформаций единичного графенового слоя от температуры и типа функциональной группы на краевом атоме и изучить их влияние на энергию деформации единичного графенового слоя
2. **Провести окисление** образцов технического углерода разными окислителями, оценить их функциональный состав и соотношение между протоногенными группами
3. **Выявить энергию деформации** углеродного слоя, схожего с реальным по функциональному составу
4. **Сравнить** энергии деформации реальных углеродных слоёв с показателем газопроницаемости резин, наполненных окисленными образцами технического углерода



Оценка зависимости энергии конформации углеродного слоя от температуры



Энергия конформации (steric energy) углеродного слоя, кДж/моль

0,33 0,95 1,12 1,35 1,82

Рис. 3 Влияние заданной температуры на деформацию углеродных слоев

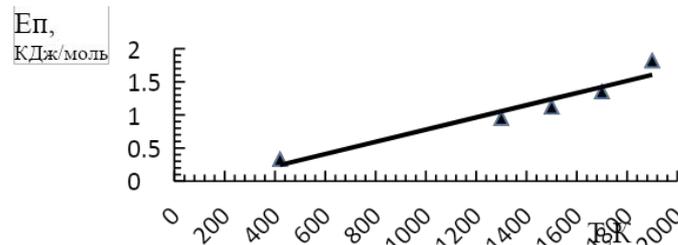
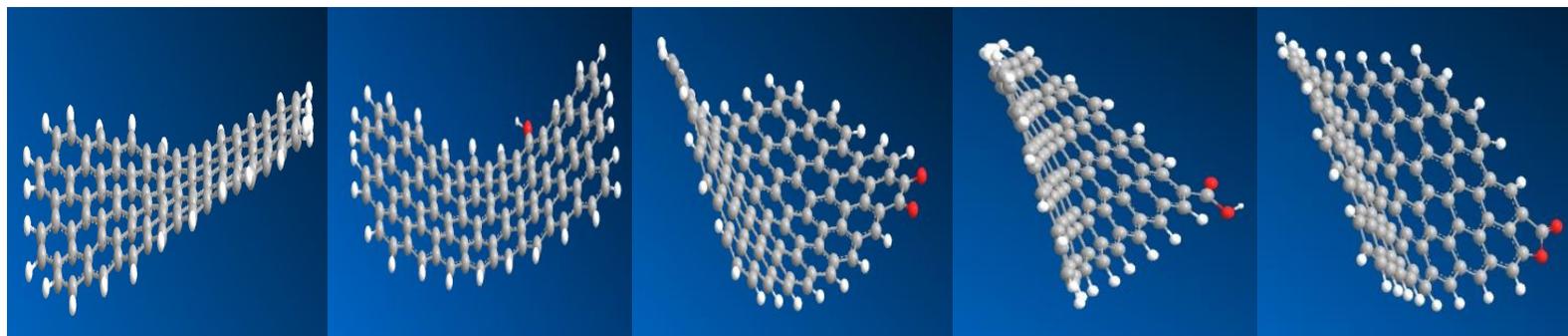


Рис. 4 Зависимость пространственной энергии E_n углеродного слоя C_{106} от температуры

Определение парциальных вкладов функциональных групп на энергию конформации углеродного слоя



Исх.

ФГ

ХГ

КГ

ЛГ

Энергия конформации углеродного слоя, кДж/моль

0,33

0,46

0,54

0,40

0,43

Рис.5 Влияние функциональных групп на деформацию и пространственную энергию углеродного слоя при заданной температуре 420 К.

Экспериментальная проверка взаимосвязи энергии конформации углеродного слоя со свойствами ТУ в резине

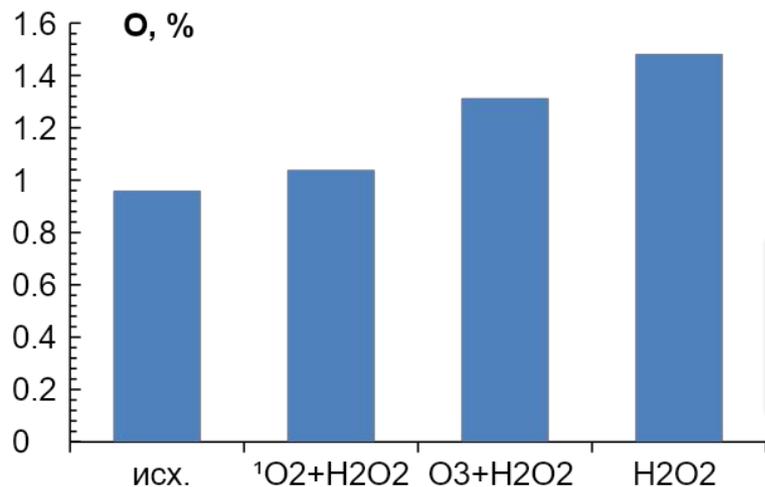
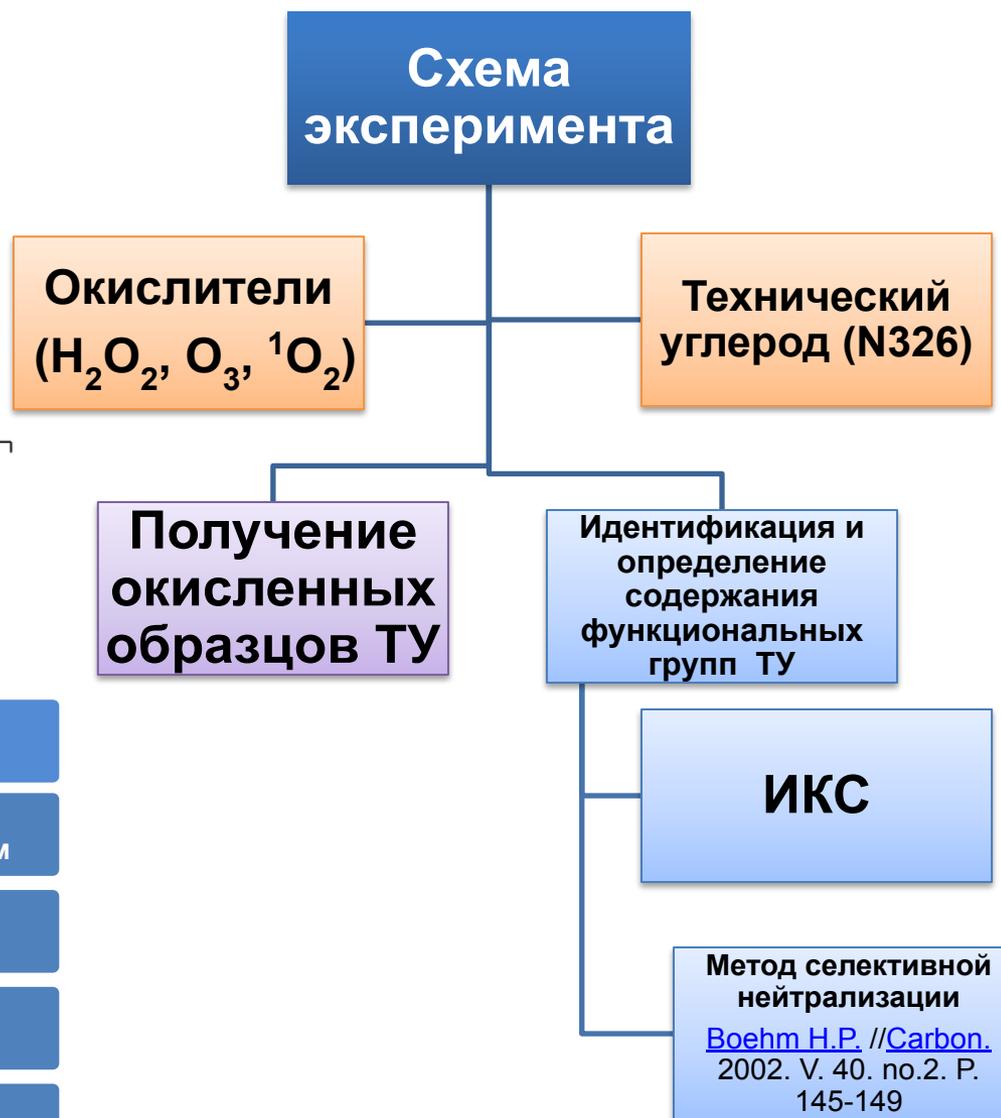


Рис. 6 Насыщенность окисленных образцов кислородом



- 1 2 % Пероксид водорода в среде воздуха, активированного озоном
- 2 2% Пероксид водорода в среде воздуха, активированного синглетным кислородом
- 3 Воздух + синглетный кислород
- 4 Воздух + озон
- 5 30% Пероксид водорода

Инфракрасная спектроскопия окисленных образцов

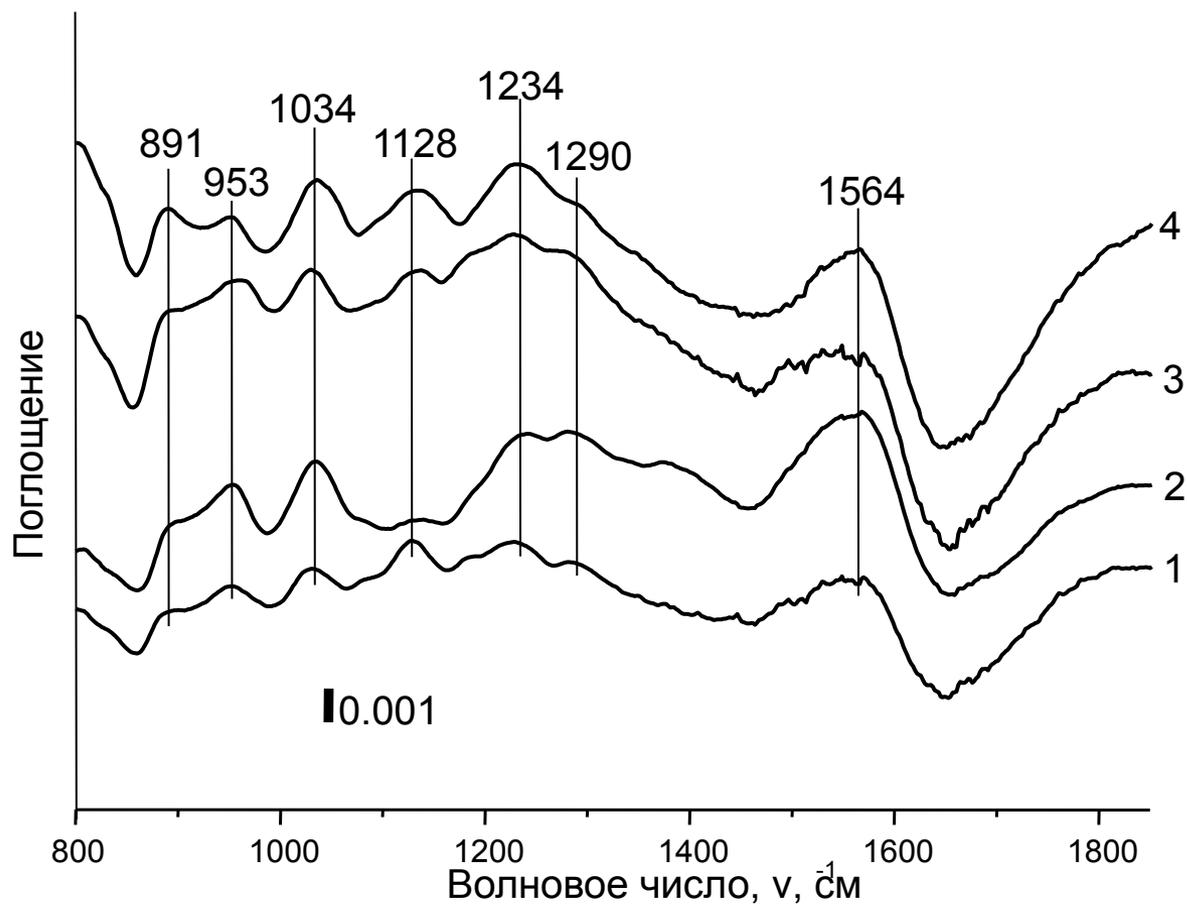


Рис. 7 ИК спектры окисленных образцов: N 326 исходного (1) и окисленных пероксидом водорода (2), озоном (3) и кислородом $^1\text{O}_2$ (4)

Табл. 1 Функциональный анализ окисленных образцов

Группы	Содержание групп, мг-экв/г, в образцах				
	1	2	3	4	5
ФГ	0,018	0,014	0,014	0,001	0,02
ЛГ	0,003	0,006	0,028	0,013	0,042
КГ	0,012	0,013	0,006	0,01	0,035

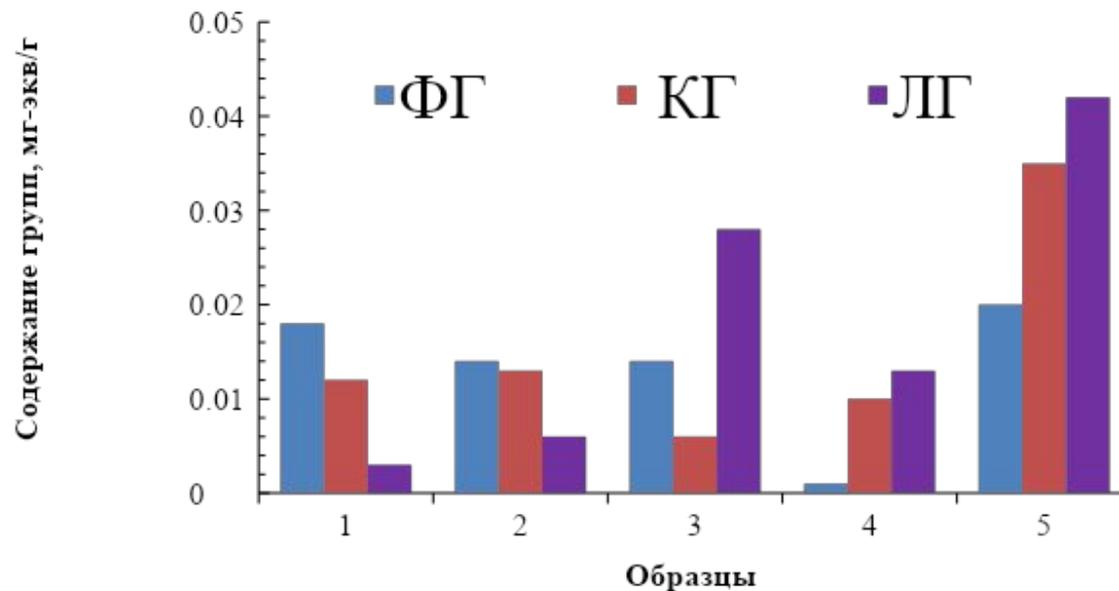


Рис. 8 Функциональный состав окисленных образцов ТУ

Относительное содержание групп

Образцы →	1	2	3	4	5
ФГ	5	2	2	1	1
ЛГ	1	1	4	13	2
КГ	3	2	1	10	2
Скорость проникания азота, (GTR), $\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot 0,1\text{МПА}$	58,247	72,012	77,564	73,391	54,662
Энергия конформации, кДж/моль	0,49	0,41	0,36	0,41	0,50

Табл. 2 Свойства поверхности окисленных образцов технического углерода

- Кислородсодержащие группы могут образовывать с бутилкаучуком водородные связи, вследствие чего должна снизиться газопроницаемость резин.

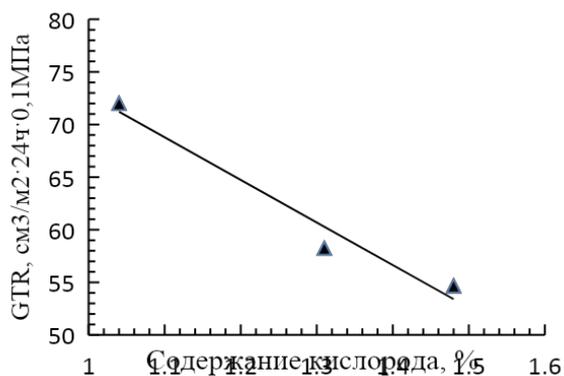


Рис. 9 Зависимость газопроницаемости резины на основе бутилового каучука от содержания кислорода в наполнителе – окисленных образцах технического углерода N326

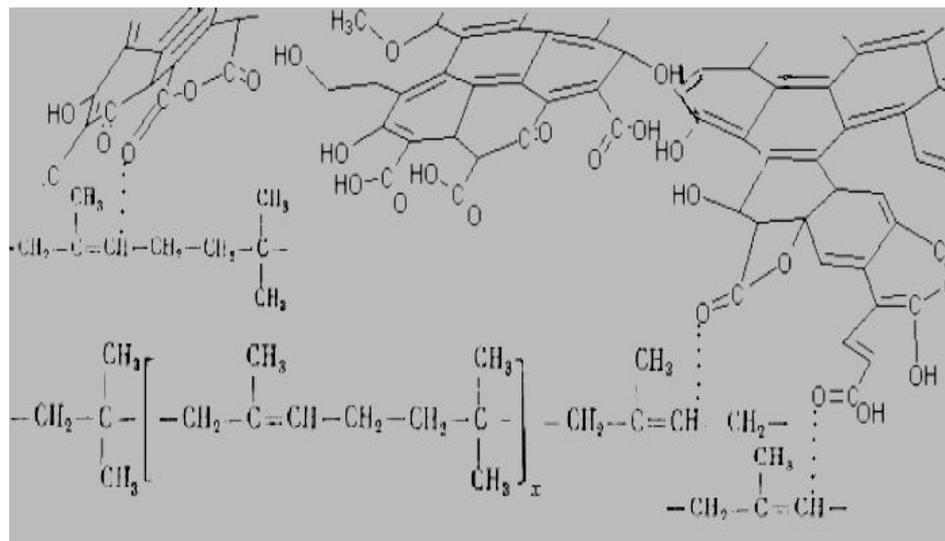


Рис. 10 Предполагаемая схема образования связей между функциональными группами искривлённого углеродного слоя технического углерода и звеньями молекулы бутилкаучука

Результаты эксперимента

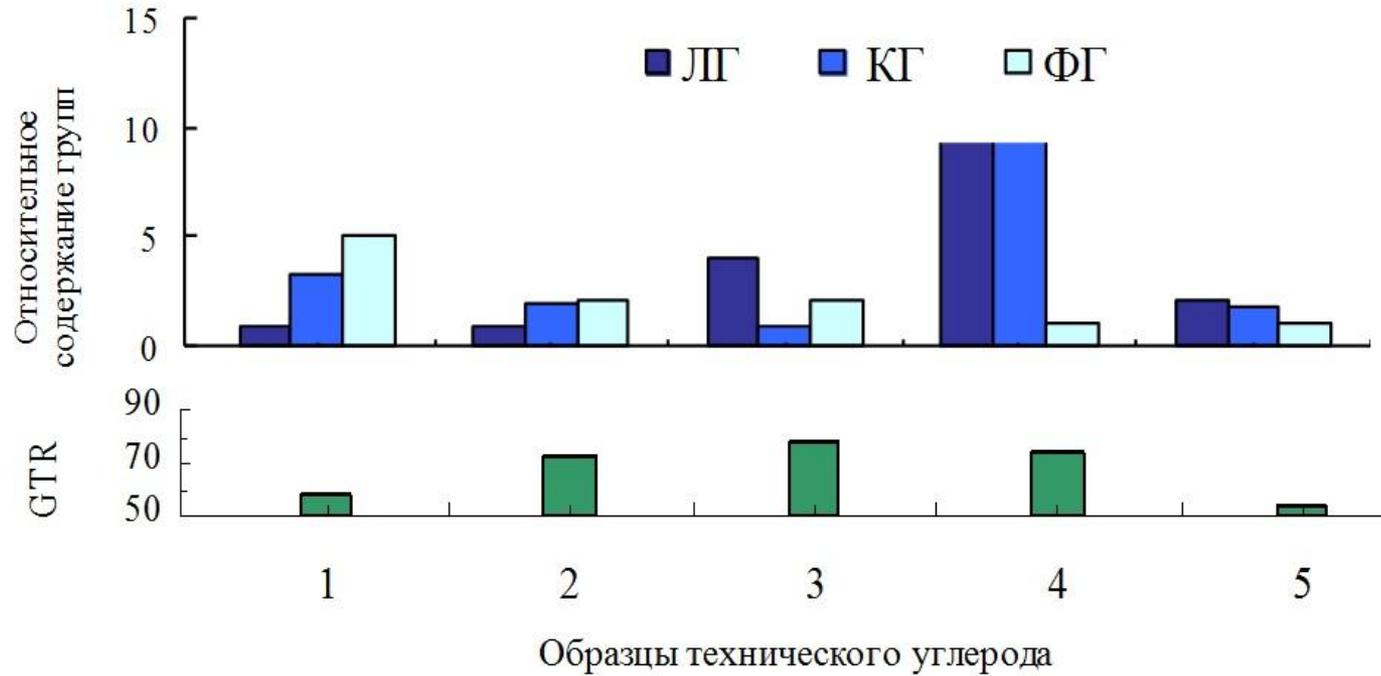


Рис. 9 Соответствие между газопроницаемостью резин на основе бутилкаучука * и соотношением функциональных групп в образцах их наполнителей – окисленного ТУ N326.

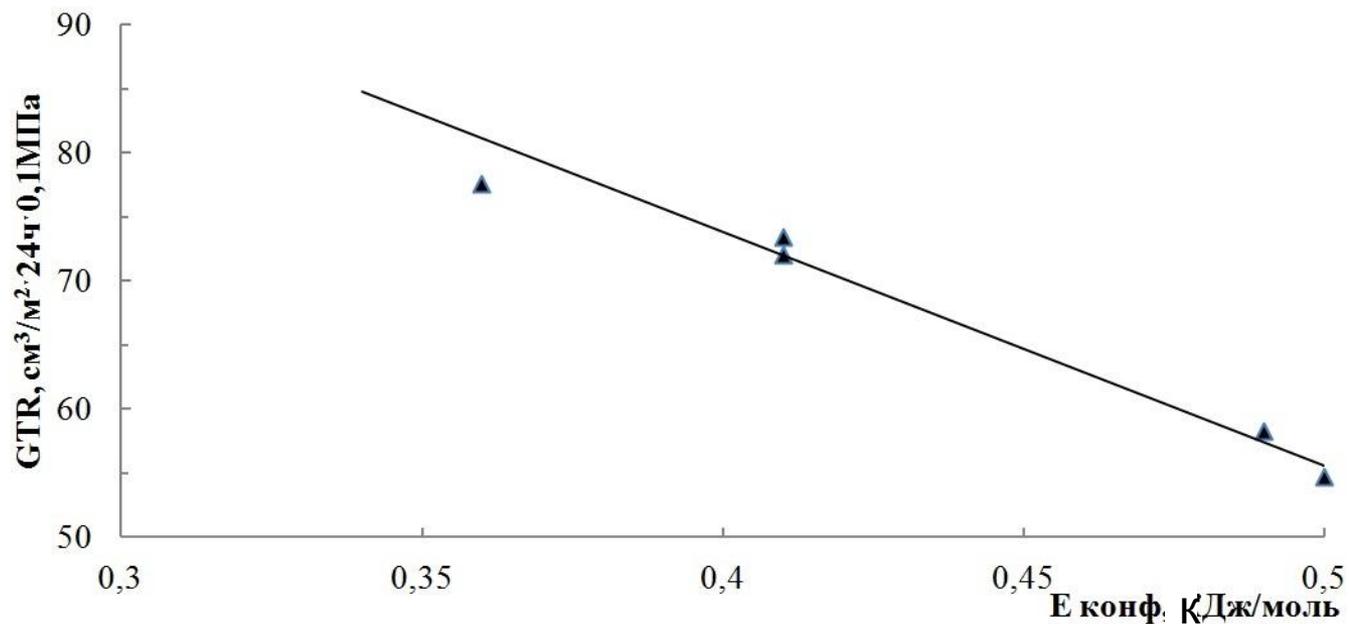


Рис. 10 Соответствие между скоростью GTR диффузии азота через резину, наполненную окисленными образцами технического углерода, и рассчитанной по функциональному анализу энергии деформации углеродного слоя наполнителя

Выводы

1. Методом моделирования показано, что деформация углеродных слоёв возрастает с ростом температуры и качественным и количественным составом кислородсодержащих групп.
2. Установлено, что индивидуальный вклад функциональных групп на энергию конформации углеродного слоя неоднороден. По убыванию силы влияния на деформацию слоя группы располагаются в ряд: **хинонные > фенольные > лактоновые > карбоксильные.**
3. Выявлена линейная зависимость скорости диффузии азота через резину от энергии конформации углеродного слоя, рассчитанной по функциональному анализу наполнителя. Рекомендовано использование расчетно-экспериментального метода для прогнозирования газопроницаемости резин на основе бутилового каучука, наполненного окисленным техническим углеродом N326.

Спасибо за внимание!