

УДК 661.666.4

DOI: 10.15372/KhUR20170107

Инновационные направления расширения ассортимента технического углерода в России

Г. В. МОИСЕЕВСКАЯ¹, Г. И. РАЗДЬЯКОНОВА^{2,3}, А. А. ПЕТИН¹, Н. П. ОБВИНЦЕВА⁴, В. А. ЛИХОЛОБОВ^{2,3}

¹ЗАО “Научно-технологический центр углеродных материалов”,
Омск, Россия

E-mail: galina.moiseyevskaya@omskcarbon.com; andrey.petin@omskcarbon.com

²Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
Омск, Россия

E-mail: rgi@ihcp.ru

³Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

E-mail: info@omgtu.ru

⁴ООО “Омсктехуглерод”,
Омск, Россия

E-mail: office@omskcarbon.com

Аннотация

На примере крупнейшего предприятия России – холдинга Омск Карбон Групп – проанализирована эволюция ассортимента марок технического углерода, выпускаемого в России. Показаны направления развития инновационных технологий предприятия в расширении ассортимента марок технического углерода. Подробно представлены инновационные продукты различного назначения, в том числе под брендом OMCARB. Приведены некоторые результаты научно-исследовательских работ, выполненных в научно-технологическом центре углеродных материалов и в ИППУ СО РАН в направлении развития ассортимента технического углерода. Предложены рекомендации по рациональному выбору и использованию инновационных разновидностей технического углерода, в первую очередь, производителям шин и резинотехнических изделий, а также другой полимерной продукции.

Ключевые слова: технический углерод, ассортимент, технология получения, морфология, резина, эластичность, гистерезис, сопротивление качению, электропроводность, пигмент

ВВЕДЕНИЕ

На мировом рынке технического углерода планомерно растут объемы реализации продукции в соответствии с ростом потребления различными отраслями промышленности. Так, фактические объемы мирового производства технического углерода в 2015 г. превысили 12 млн т, что на 5 % больше по сравнению с предыдущим годом [1]. В последнее время заметно выросли темпы роста производства в странах

Азиатско-Тихоокеанского региона, и сегодня основными лидерами в производстве технического углерода выступают Китай, США, Россия, Индия, Япония, Южная Корея, Бразилия и Таиланд. Россия в 2015 г. заняла третье место в мире, произведя более 0.8 млн т продукции. По мощности предприятий рынок технического углерода в нашей стране представлен тремя производителями активных марок технического углерода (Омский, Нижнекамский и Ярославский заводы) и тремя

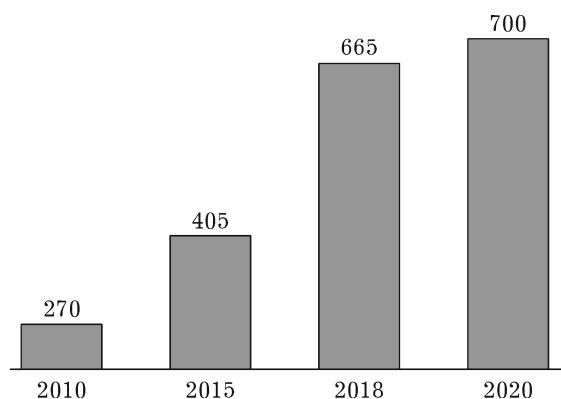


Рис. 1. Динамика развития производственных мощностей холдинга Омск Карбон Групп, тыс. т.

производителями малоактивных марок (Туймазинский, Ивановский и Сосногорский заводы) [2].

Предприятие ООО «Омсктехуглерод» с 2011 г. входит в состав холдинга Омск Карбон Групп – динамически развивающегося предприятия по выпуску технического углерода, которое располагает двумя действующими (Омск, Волгоград) и строящейся (Могилев, Республика Беларусь) производственными площадками, а также научно-технологическим центром углеродных материалов и развитой сетью торговых представительств в разных странах. По объемам производства холдинг является лидером отрасли в России и входит в мировую десятку крупнейших производителей. Планы дальнейшего развития предприятия предусматривают рост производственных мощностей (рис. 1) и расширение ассортимента продукции, в том числе инновационных марок технического углерода. Одно из перспективных направлений инновационного развития холдинга – выпуск новых разновидностей технического углерода, как соответствующих номенклатуре ASTM D1765-10 (American Society for Testing and Materials), так и специального назначения [3]. Марки технического углерода специального назначения выпускаются под товарным знаком OMCARB [4], зарегистрированным в ряде стран.

ЭВОЛЮЦИЯ АССОРТИМЕНТА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Развитие промышленности технического углерода всегда определялось требованиями ее основного потребителя – шинной промыш-

ленности, и на разных этапах имело разную направленность. Наполнитель является одним из основных ингредиентов резины и по содержанию в ней уступает только каучуку, поэтому развитие специальных марок технического углерода представляет большой интерес. В начале прошлого века термическим способом выпускали только низкодисперсные и низкоструктурные марки технического углерода, а в середине прошлого века, с появлением печного способа производства, приоритеты сместились в сторону роста дисперсности продукта, поскольку основным требованием шинников было обеспечение износостойкости протектора. В настоящее время на первое место вышли требования регламентов по вопросам экологии, энергоэффективности, безопасной эксплуатации и снижению шумности шин, действующих в Европе. Это связано с уменьшением вредных выбросов в атмосферу за счет снижения сопротивления качению шин и, соответственно, снижения расхода автомобильного топлива; безопасность езды обеспечивается достаточно надежным сцеплением протектора с сухой, мокрой и обледенелой дорогой. Изменяя рецептуру шинных резиновых смесей путем использования новых ингредиентов, особенно наполнителя (технического углерода), можно влиять на эти важнейшие характеристики продукции. Требования к продукту для наполнения других композитов определяются положениями нормативной документации на конкретные изделия.

Всего в мире известно более 100 марок технического углерода с различными физико-химическими свойствами и морфологией, которые, в свою очередь, зависят от его способа получения, используемого сырья и условий технологического процесса. Ассортимент марок технического углерода постоянно расширяется. Так, в последние годы на предприятии Омск Карбон Групп освоены и серийно выпускаются инновационные марки технического углерода с высокой дисперсностью, соответствующие ассортименту ASTM D1765-10, а также марки серии OMCARB специального назначения: электропроводные, высокоструктурные, высокочистые и пигментные, зачастую не имеющие аналогов в классификациях ASTM D1765-10 и ГОСТ 7885-86 (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Новые марки ТУ

Марки ТУ	J, г/кг	OAN,	COAN, см ³ /100 г	STSA, м ² /г	NSA, м ² /г	Tint, %	Остаток на сите, %	
	(ASTM	см ³ /100 г	(ASTM D 2414,	(ASTM	(ASTM	(ASTM	(ASTM D 1514),	
	D 1510)	(ASTM D 2414)	ASTM D 3494)	D 6556)	D 6556)	D 3265), не менее	не более	Размер сита, мкм
							500	45
Высокодисперсные								
N115	160±8	113±7	—	124±8	—	—	0.001	0.1
N121	121±6	132±6	—	116±6	—	—	0.001	0.1
N134	142±6	127±6	—	133±7	—	—	0.001	0.1
Высокоструктурные								
OMCARB CH85	80±6	140±6	—	—	69±6	—	0.000	0.005
Электропроводные								
OMCARB C40	43±5	123±5	—	—	38±5	—	0.000	0.004*
OMCARB C140	355±35	130±10	—	—	300±30	—	0.000	0.005
OMCARB CH200	180±15	168±10	—	—	165±15	—	—	0.01
OMCARB CH210	255±25	181±15**	—	—	235±25	—	0.000	0.01
Высокочистые								
OMCARB S500	43±5	121±5	85±5	37±5	—	53	0.000	0.01
OMCARB S700	30±6	65±6	—	—	—	—	0.000	0.01
OMCARB S800	20±5	92±5	68±5	22±5	—	33	0.000	0.01
OMCARB S810	20±5	102±5	73±5	20±5	—	33	0.000	0.01
OMCARB S820	28±5	123±5	81±5	25±5	—	42	0.000	0.005
Пигментные								
OMCARB P80	—	72±5	—	—	78±6	104	0.000	0.02
OMCARB P110	—	114±5	—	—	113±6	110	0.000	0.005
OMCARB P140	—	118±5	—	—	137±6	118	0.000	0.005

Примечания. 1. J – адсорбция йода, OAN – абсорбция масла, COAN – абсорбция масла сжатого образца, NSA – удельная поверхность по многоточечной адсорбции азота, STSA – внешняя поверхность по статистической толщине слоя, Tint – красящая способность. 2. Прочерк – не регламентируется.

* Сито 25 мкм.

** Согласно ГОСТ 25699.5–90.

На рис. 2 представлена условная карта разновидностей технического углерода, отражающая положение некоторых серийных и новых марок, а также современные направления развития его ассортимента.

Все марки технического углерода, указанные на рис. 2, выпускаются печным способом в специальных реакторах, в которых имеются три основные зоны: зона горения, где создается температура, необходимая для разложения исходного газообразного или жидкого сырья, зона реакции и зона закалки, в которой происходит охлаждение аэрозоля

водой (рис. 3). В аксиально расположенные горелки реактора подается топливный газ и воздух, сгорание которых обеспечивает высокую температуру. Освобожденное от влаги и нагретое до 200 °С сырье поступает в зону реакции и распыляется воздухом высокого давления, предварительно подогретым в воздухонагревателе до 350–400 °С. При температуре в зоне реакции от 1200 до 1700 °С, что соответствует интенсивному сажеобразованию, происходит разложение углеводородного сырья и последующее образование технического углерода. Для прекращения

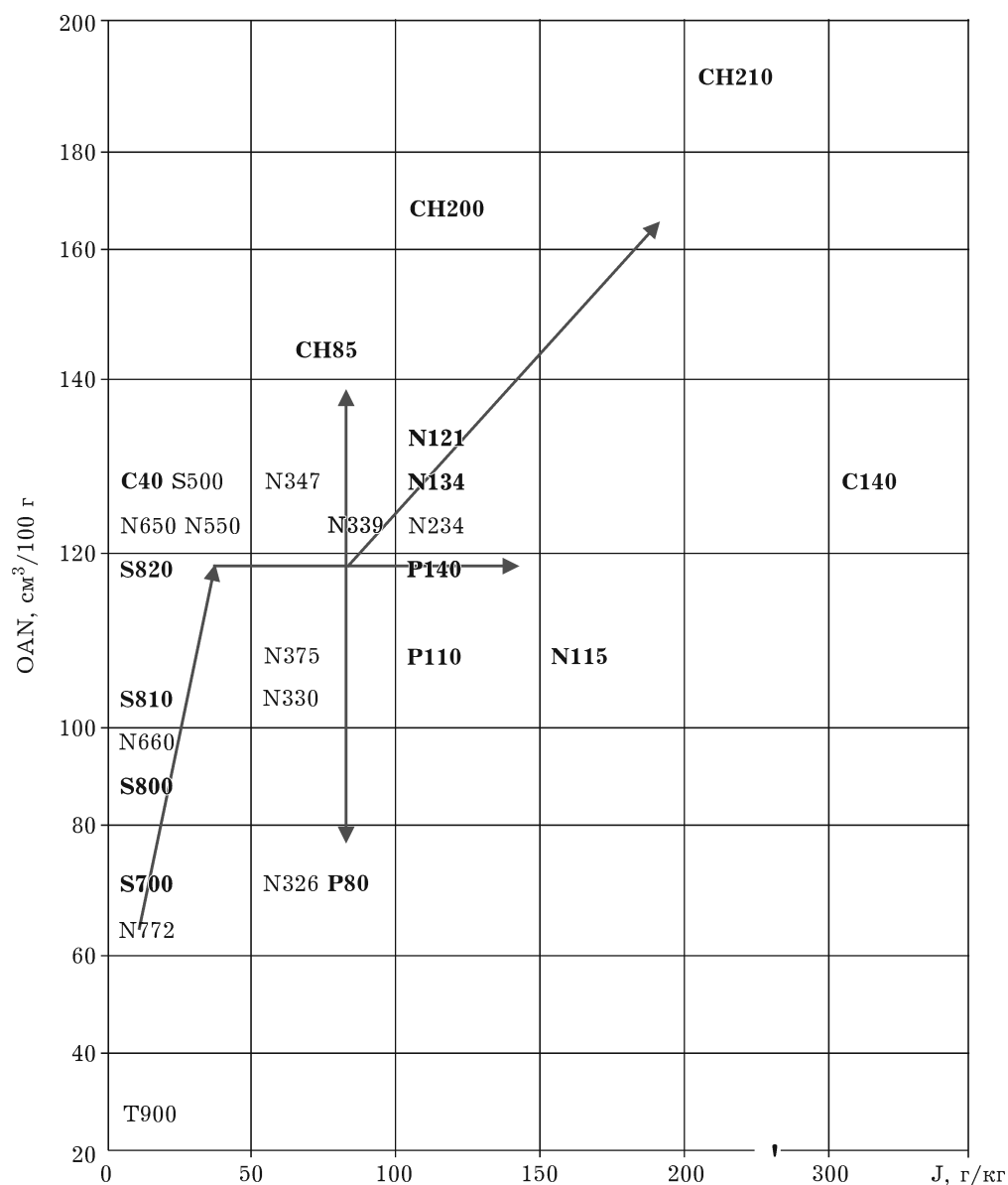


Рис. 2. Карта развития ассортимента технического углерода. Полужирным шрифтом выделены некоторые серийные и новые марки, стрелками — современные направления развития его ассортимента.

реакции газификации аэрозоль охлаждается водой, вспыскиваемой механическими форсунками. Охлаждение аэрозольного потока обычно осуществляется в две стадии: сначала водой до 900–1000 °С, затем в общем коллекторе до температуры 650–800 °С. На рис. 3 внизу схематично изображены этапы зарождения и роста частицы технического углерода и образование первичного агрегата частиц в зоне реакции. Регулируя условия синтеза (структурно-групповой состав и степень диспергирования сырья, температуру и другие

параметры), можно получать продукты с сильно различающимися геометрическими свойствами. На этом принципе основано получение инновационного технического углерода, обладающего комплексом новых свойств.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИННОВАЦИОННЫХ МАРОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА, ВЫПУСКАЕМЫХ В РОССИИ

Важнейшими характеристиками конструкционных материалов являются свойства, которые обеспечивают длительную эксплуата-

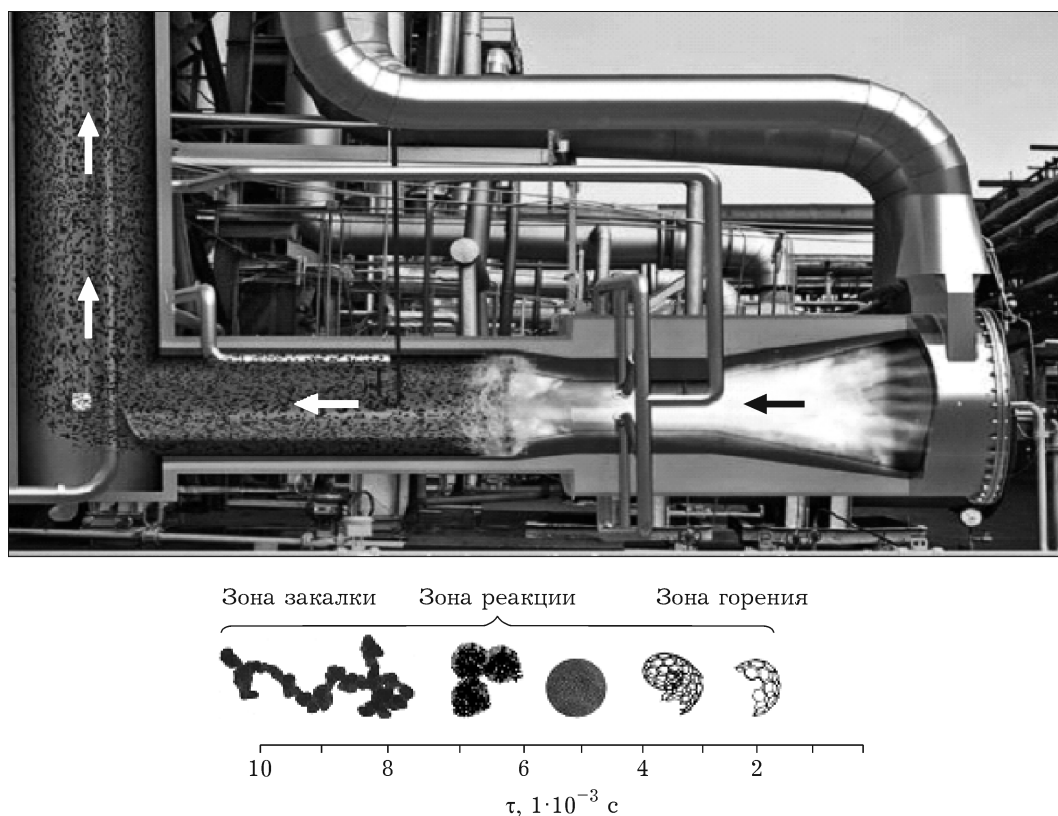


Рис. 3. Фотография-схема реактора и схематическое изображение этапов образования и роста частицы и агрегата технического углерода в зоне реакции во времени.

цию изделий из них. В случае резины актуальны требования по надежности и работоспособности при ее эксплуатации, особенно в динамических условиях. Более чем полувековой опыт исследования усиливающего действия технического углерода на каучуки привел к пониманию того, что обеспечение однородности распределения – первоочередная задача при его переработке. Расчеты показывают, что более 30 % прочности композиционных материалов, в том числе резин, еще не реализовано из-за неполной диспергируемости наполнителя в каучуке [5]. Как следствие, свыше 30 % площади поверхности наполнителя недоступны для адгезии каучука. Кроме того, из-за многочисленных контактов частиц технического углерода и трения в агломератах возникает эффект Пейна и как следствие – тепловыделение в резине в условиях деформации. С позиций физикохимии для снижения числа контактов частиц необходимо понизить их поверхностную энергию. Это реализуется двумя путями: модифика-

цией части поверхности веществами, снижающими долю дисперсионной составляющей поверхностной энергии, либо снижением площади поверхности, т. е. дисперсности. В обоих случаях уменьшается активная поверхность, однако второй путь более перспективен при условии, если снижение площади поверхности сопровождается одновременным ростом структурности технического углерода. Поэтому обычно высокодисперсным маркам для производства резины придают и высокую структурность (со значением показателя абсорбции масла более $100 \text{ cm}^3/100 \text{ г}$).

Российские производители за последнее десятилетие освоили производство активных марок технического углерода, отвечающего требованиям ASTM D1765–10 [6]. Благодаря этому отечественная шинная промышленность и промышленность резинотехнических изделий получили ресурс для улучшения качества выпускаемой эластомерной продукции.

Так, **высокодисперсные** марки технического углерода N115, N134, N121 по номенк-

латуре ASTM D1765–10, выпускаемые в Омске, обеспечивают не только высокий уровень прочностных свойств и износостойкости резины, но и высокое теплообразование при работе в динамических условиях. Рекомендуемые области применения этих марок – протектор легковых высокоскоростных шин, беговая часть протектора грузовых цельнометаллических шин, транспортные ленты, работающие в экстремальных условиях, и другие ответственные изделия.

Высокоструктурные марки технического углерода предназначены для снижения механических потерь в резине (гистерезиса). Инновационный высокоструктурный технический углерод со средней дисперсностью может обеспечить компромисс между износостойкостью и сопротивлением качению протектора шин [7]. Этим критериям отвечает высокоструктурная марка OMCARB CN85. Технология получения высокоструктурных марок технического углерода требует применения сырья с высоким индексом корреляции и проведения процесса в реакторах особой конструкции. Обеспечение этих условий позволяет достичь высокого уровня структурности технического углерода по абсорбции масла (OAN).

Проведенные многочисленные исследования технического углерода марки CN85 в рецептуре стандартных (ASTM D3191–14, D3192–14) и действующих резиновых смесей на отечественных шинных предприятиях [8] показали, что технический углерод с высокой структурностью быстрее диспергируется и поэтому лучше распределяется в каучуке, обеспечивая резиновым смесям хорошиеэкструзионные свойства (высокую скорость шприцевания, низкую усадку), а вулканизатам – большую эластичность при нормальных условиях и повышенных температурах, лучшие динамические характеристики, стойкость к разрастанию трещин и меньший гистерезис. Кроме того, это придает композитам улучшенные электрофизические свойства, благодаря чему марку CN85 можно успешно применять для изготовления электропроводящих композитов.

К разновидностям технического углерода специального назначения относятся **электропроводные, высокочистые и пигментные** марки.

Перспективные разновидности **электропроводных** марок технического углерода созданы в соответствии с одним из направлений инновационного развития холдинга Омск Карбон Групп на основании научных исследований ИППУ СО РАН [9]. Варьирование параметров входных реагентов реактора и времени нахождения углеродно-газовой смеси в зоне высокой температуры позволяет получать технический углерод с заданными электрофизическими свойствами. В число выпускаемых разновидностей электропроводного технического углерода с торговой маркой OMCARB входят следующие марки с различными морфологическими характеристиками: C40, C140, CN85, CN200, CN210 [3].

Электропроводные материалы находят все большее применение в различных областях техники, где необходима защита от электростатических разрядов (краски для самолетов, эмалевые покрытия со стойкостью к искровому разряду для оборудования, грунтовок и др.), так как широкое применение полимерных материалов приводит к возникновению статической электризации. Одним из основных способов защиты от статического электричества является наполнение полимеров дисперсными проводящими материалами, среди которых важное место занимает технический углерод. Повышенная электропроводность композиционных материалов достигается за счет его свойств: тонкодисперсности, высокой структурности, низкого содержания летучих продуктов, а также применения его дозирования, превышающей порог перколяции [10, 11].

Ассортимент **высокочистых** марок включает несколько наименований серии OMCARB: S500, S700, S800, S810, S820 с различной морфологией. Технология производства технического углерода с повышенной степенью чистоты предусматривает подбор сырьевых смесей, обеспечивающих исключение “грита” в продукции и усиленный контроль качества продукции. Содержание посторонних включений – основной показатель высокочистых марок, который зависит как от свойств используемого сырья, так и от стабильности работы реактора, инъекционных устройств и наличия микроизмельчителей. В спецификации на высокочистый технический углерод включены требования по сниженно-

му содержанию золы, летучих продуктов и остатка после просева на сите. Одно из важных свойств такого наполнителя – степень его химической чистоты, поскольку гетероатомы, неуглеродные включения (особенно металлы и их соединения) могут служить катализаторами окислительных деструкционных процессов в эластомерных изделиях. Применение высокочистых марок эффективно для исключения внешних дефектов в тонкостенных изделиях и полуфабрикатах из полимеров.

Высокочистые марки технического углерода с низкой дисперсностью легко диспергируются в эластомерах, придают композициям высокое удельное электрическое сопротивление, что обеспечивает защиту изделий, контактирующих с металлами переменной валентности, от преждевременного электрохимического разрушения (топливные шланги и др. изделия). Они предназначены также для выпуска низковязких пористых резиновых профилей, обеспечивая упругость и гладкость поверхности, и различных пленок. Эти же марки придают хорошую технологичность резиновым смесям с высоким наполнением, поскольку обеспечивают низкий темп роста вязкости при увеличении их дозировки.

Проведенные исследования по применению высокочистых марок технического углерода в резинах с газобарьерными свойствами также показали их эффективность. Это обусловлено тем, что газопроницаемость самого полимера значительно выше, чем частиц технического углерода, поэтому с увеличением размера частиц наполнителя и по мере наполнения композита она снижается [12].

Пигментные марки технического углерода серии OMCARB, имеющие высокий спрос на мировом рынке, представлены следующими наименованиями с разным уровнем дисперсности и структурности: P80, P110, P140.

Для любых химических материалов цвет композиции является результатом взаимодействия оптических свойств используемого полимера и пигмента. Различия между пигментами заключаются в том, насколько полно они поглощают и рассеивают определенные части излучения в оптической области спектра. Технический углерод эффективно поглощает излучение. В тех областях применения, где требуется достижение цветового фона по

картотеке цветов, имеют значение и поглощение цвета (степень черноты), и рассеяние света (оттенок). Эти свойства композитов зависят от относительного показателя преломления красящей композиции, размера частиц и первичных агрегатов, а также от морфологии используемого технического углерода и уровня его диспергирования в композите. Критериями качества печатных красок служат показатели насыщенности цветового тона, синий оттенок, блеск, укрывистость, надлежащие реологические свойства. Это требует определенного компромисса, так как высокая насыщенность цветового тона в композициях для полиграфии достижима при использовании тонкодисперсного пигментного технического углерода, который затрудняет получение синего оттенка печатной краски. Цветовой тон печатной краски зависит, главным образом, от среднего размера частиц технического углерода и степени диспергирования в связующем. Чем мельче размер частиц, тем насыщеннее цвет краски, но с выраженным коричневым оттенком. Крупнодисперсный технический углерод придает печатным краскам менее насыщенный цветовой тон, но с более интенсивным синим оттенком. В достижении блеска краски структурность наполнителя более значима, чем размер частиц, поэтому этот параметр задается с учетом сферы применения конкретной марки и используемого полимера [13]. Технический углерод также применяется в красках для обеспечения проводимости и защиты от ультрафиолетового излучения. Области применения пигментных марок широкие: офсетные краски, краски для газетной бумаги, для журналов, для печати на металле, для декоративной упаковки и многие другие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ассортимент технического углерода в России неуклонно расширяется в направлениях разнообразия геометрических, морфологических, оптических и электрофизических свойств. Основным локомотивом инвестиционного развития отрасли технического углерода являются отечественные предприятия, среди которых первое место по

инновациям занимает холдинг Омск Карбон Групп. Выпускаемые холдингом новые марки технического углерода востребованы на рынке, отвечают государственной политике импортозамещения, а география их поставок в стране и мире постоянно расширяется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Notch Carbon Black World, 2016, Fort Worth, Texas May 24–27, Conference Report.
- 2 Ежемесячник ХИМкурьер, Обзор 2016, № 1. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.chem-courier> (дата обращения 08.02.2017)
- 3 Раздьяконова Г. И., Лихолобов В. А., Моисеевская Г. В., Петин А. А., Караваев М. Ю. Инновационный углерод. От идеи до технологии. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. С. 272–282.
- 4 <http://www.omskcarbongroup.com> (дата обращения 08.02.2017)
- 5 Лыкин А. С. // Вопр. практ. технологии изготовления шин. 2009. № 5. С. 9.
- 6 Раздьяконова Г. И., Кохановская О. А., Лихолобов В. А., Пьянова Л. Г. // Каучук и резина. 2015. № 2. С. 10–13.
- 7 Schwaider B., Wolff W. // Int. Rubber Conf. Mumbai, 2010, November, 19.
- 8 Куракин А. Ю., Киселева Е. А., Моисеевская Г. В., Петин А. А., Раздьяконова Г. И., Стрижак Е. А. // Матер. XX юбилейной междунар. научн.-практ. конф. “Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии”. Москва, 25–29 мая 2015 г. С. 143–145.
- 9 Раздьяконова Г. И., Лихолобов В. А. // Каучук и резина. 2013. № 3. С. 16–19.
- 10 Моисеевская Г. В., Раздьяконова Г. И., Караваев М. Ю., Петин А. А., Стрижак Е. А. // Тр. 24-го симп. (междунар. конф.) “Проблемы шин и резинокордных композитов”. Москва, 2013. С. 226–232.
- 11 Моисеевская Г. В., Раздьяконова Г. И., Караваев М. Ю., Петин А. А., Стрижак Е. А. // Каучук и резина. 2015. № 4. С. 24–27.
- 12 Моисеевская Г. В., Раздьяконова Г. И., Караваев М. Ю., Петин А. А., Стрижак Е. А. // Тр. 25-го симп. (междунар. конф.) “Проблемы шин и резинокордных композитов”, Москва, 2014. С. 264–270.
- 13 Раздьяконова Г. И. // Каучук и резина. 2013. № 4. С. 36–40.