

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/ChUR2019118

Влияние окисленной нефтеполимерной смолы на свойства криогелей

Л. К. АЛТУНИНА¹, М. С. ФУФАЕВА¹, В. Н. МАНЖАЙ¹, В. Г. БОНДАЛЕТОВ², Д. В. ФИСЕНКО²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)

E-mail: alk@ipc.tsc.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск (Россия)

(Поступила 26.11.18)

Аннотация

Исследованы реологические свойства двухкомпонентного водного раствора поливинилового спирта (ПВС), а также эмульсий, состоящих из воды, ПВС и гидрофобного наполнителя. Дисперсной фазой эмульсий являлось трансформаторное масло (ТМ) или нефтеполимерная смола (НПС), а дисперсионной средой – водный раствор ПВС. Для повышения адгезии НПС к частицам грунта проведено предварительное окисление смолы пероксидом водорода H_2O_2 с получением окисленной нефтеполимерной смолы (ОНПС). После цикла замораживания–оттаивания из жидких систем сформированы криогели и изучены их механические, теплофизические и физико-химические свойства. Установлено, что криогели, содержащие ТМ, имеют более упругие свойства по сравнению с двухкомпонентными криоструктурированными системами (ПВС – вода), но обладают меньшей упругостью по сравнению с криогелями, содержащими НПС. Последние также характеризуются лучшими теплоизоляционными свойствами по сравнению с двухкомпонентными криогелями. Особенностью криогелей, наполненных ОНПС, является их гидрофобность. Выявлено, что после пропитки грунта полимерной эмульсией с ОНПС и последующего формирования криогеля после цикла замораживания–оттаивания образуется экран, непроницаемый для воды. Материалы на основе криогелей с гидрофобными свойствами, наполненные ОНПС, перспективны и могут быть рекомендованы для практического применения в нефтяной и строительной промышленности.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, полимерный раствор, нефтеполимерная смола, вязкость, криогель, гидрофобность, модуль упругости

ВВЕДЕНИЕ

Перевод вторичных продуктов нефтехимического производства в полезные материалы является одной из задач развития современных энерго- и ресурсосберегающих технологий [1]. Нефтехимические предприятия – одни из самых энергоемких производств, где наряду с целевой продукцией образуется большое количество отходов и побочных продуктов. К таким продуктам относятся нефтеполимерные смолы (НПС), син-

тез которых осуществляют путем олигомеризации непредельных соединений, содержащихся в продуктах высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья при получении низших олефинов.

Известно [2, 3], что замораживание вязкотекучих водных растворов поливинилового спирта (ПВС), выдерживание их в кристаллическом состоянии (при $T < 0$ °С) на протяжении нескольких часов и последующее оттаивание в области положительных температур (при $T > 0$ °С)

приводит к образованию упругих криогелей (каучукоподобных тел), т. е. наблюдается переход двухкомпонентных растворов из жидкого агрегатного состояния в твердообразное без использования “сшивающих” химических реагентов. Криогели, сформированные в условиях кристаллизации растворителя, термообратимы, но плавятся при температуре на несколько десятков градусов выше температуры структурирования растворов. В настоящее время вследствие своей нетоксичности и экологичности криоструктураты ПВС получили широкое применение в медицине, биотехнологиях и пищевой промышленности [2, 3]. Они могут быть использованы при добыче и транспорте нефти [4] и при создании гидроизолирующих экранов для предотвращения нежелательной фильтрации воды через стенки и днища гидротехнических сооружений [5, 6], а также в промышленном и дорожном строительстве [7].

Введение в полимерную композицию криогеля модификаторов и наполнителей в значительной степени изменяет структурно-механические, теплофизические и физико-химические свойства материала [8]. Криогели с гидрофобными наполнителями сохраняют свои механические и физико-химические характеристики в течение долгого времени при значительных перепадах температур во влажной среде. В качестве гидрофобных наполнителей чаще всего выступают минеральные и растительные масла, сажа и т. д. [9–12]. В данной работе в качестве гидрофобного наполнителя использовали минеральное масло нефтяного происхождения (трансформаторное масло, ТМ) и НПС. Последняя представляет собой олигомер, полученный из мономеров непредельных углеводородов, которые являются остаточными продуктами промышленного пиролиза бензина [13–15]. Замена в матрице криогеля эмульгированного минерального масла на НПС обусловлена тем, что для изделий из полимеров характерно “выпотевание” пластификатора, т. е. самопроизвольный выход этого ингредиента из внутреннего объема тела на его поверхность. Применение вместо минерального масла (смеси низкомолекулярных углеводородов с молекулярными массами в диапазоне $M \sim 100\text{--}500$ а.е.м.) НПС, имеющих более высокие молекулярные массы ($M \sim 500\text{--}3000$ а.е.м.) [14, 15], значительно замедляет диффузию крупных молекул на поверхность полимерной матрицы, состоящей из структурированных макромолекул ПВС, что значительно улучшает эксплуатационные свойства гидроизолирующих экранов.

Цель работы – разработка состава и исследование свойств гидроизоляционной композиции на основе криогелей, обладающей высокой адгезией к грунту и гидрофобностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходного водного раствора полимера, который служил дисперсионной средой для прямой эмульсии, использовали образец ПВС с молекулярной массой $M \approx 150 \cdot 10^3$ а.е.м. и содержащий в своей структуре не более 1 % остаточных ацетатных групп.

В качестве дисперсной фазы использовали гидрофобные наполнители – ТМ и НПС. Нефтеполимерная смола содержала в основном непредельные углеводороды ароматического ряда (стирол, α -метилстирол, дициклопентадиен и др.) – до 70 %. Следует отметить, что НПС растворяются в неполярных растворителях и не растворяются в воде и полярных растворителях. С целью повышения адгезии НПС к частицам грунта их предварительно окисляли H_2O_2 , тем самым увеличивая долю кислородсодержащих групп: карбоксильных, гидроксильных и эпоксидных – в полученных окисленных продуктах. Растворителем для приготовления растворов окисленных нефтеполимерных смол (ОНПС) служил нефтяной сольвент. Если не оговорено особо, концентрация H_2O_2 составляла 3 %.

Для стабилизации прямой эмульсии, получаемой из водного раствора ПВС и ТМ (или раствора НПС), использовали поверхностно-активное вещество (ПАВ) неонол АФ₉₋₁₂. Этот оксиэтилированный алкилфенол [16] на основе тримера пропилена представляет собой техническую смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноалкилфенолов следующего состава: $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$.

Эмульсии готовили с помощью роторного диспергатора IKA ULTRA TURRAXT18. Время диспергирования 5–10 мин; скорость вращения ротора 15 000–18 000 об/мин.

Измерение динамической вязкости масла, а также растворов (ПВС, НПС и ОНПС) и их эмульсий осуществляли на ротационном вискозиметре “Реотест”, при разной температуре в широком диапазоне скоростей сдвига.

Для получения двухкомпонентных криогелей (ПВС – вода) полимерные растворы различной концентрации заливали в цилиндрические ячейки и замораживали при температуре -20 °С [12]. Затем образцы размораживали при комнатной температуре (20 °С). После цикла

замораживания–оттаивания получали упругие криогели. Аналогичным способом в ячейках получали и криогели из эмульсий.

Сформированным эластичным образцам криогелей путем их сжатия задавали деформацию и измеряли напряжение, возникающее в материале. Далее по формуле Гука рассчитывали модуль упругости.

Температуру плавления криогелей определяли методом “падающего шарика”, описанным в работах [17, 18]. Для этого образец криогеля помещали в цилиндрический сосуд, на дне которого находился шарик из нержавеющей стали. Стекланный сосуд с криогелем запаивали и ставили в сушильный шкаф при начальной температуре 50 °С и увеличивали температуру с шагом 1 °С. Образцы выдерживали при каждой температуре не менее 15 мин. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно сосуда.

Теплоизоляционные свойства криогелей оценивали по величине коэффициента теплопроводности. Коэффициент определяли на установке с основным рабочим узлом из двух стальных коаксиальных цилиндров, в зазоре между которыми помещена исследуемая среда [19, 20].

Гидроизоляционные свойства криогелей, наполненных ОНПС, оценивали по величине предельного градиента давления в лабораторной установке [21], которое выдерживает блокирующий экран криогеля, заполненный грунтом (песок или глина). По величине абсорбции воды, определяемой гравиметрическим методом, характеризовали степень набухания образцов при контакте с водой. Степень набухания криогеля α рассчитывали по формуле: $\alpha = [(m - m_0)/m_0] \times 100 \%$, где m_0 – масса исходного образца криогеля; m – масса набухшего криогеля.

Определение краевого угла смачивания Θ эмульсий проводили с использованием прибора марки KRUSS DSA25.

Степень гидрофобности поверхности криогеля измеряли методом компьютерного видеосканирования, при котором на поверхность полученного криогеля наносили каплю воды и регистрировали через микроскоп изменение размера капли. С помощью программы компьютерной обработки изображения определяли площадь, которую занимает капля воды через определенное время, необходимое для установления равновесия. Степень относительной гидрофобности криогеля β рассчитывали по формуле: $\beta = [(S_0 - S)/S_0] \times 100 \%$, где S_0 – площадь капли воды на поверхности двухкомпонентного

криогеля; S – площадь капли воды на поверхности криогеля, наполненного смолой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При формировании исходных многокомпонентных эмульсий для последующего их криоструктурирования следует учитывать, что увеличение концентрации ПВС в дисперсионной среде или содержания гидрофобного наполнителя способствует росту вязкости коллоидной системы [11]. Вязкие свойства среды вследствие межмолекулярного взаимодействия не только препятствуют течению жидкостей, но также затрудняют механическое диспергирование гидрофобной фазы. Поэтому для получения высокодисперсных и устойчивых эмульсий необходимо контролировать их реологические свойства, которые оказывают существенное влияние на характеристики конечных продуктов после проведения криоструктурирования (рис. 1).

Введение дисперсии жидких гидрофобных наполнителей в водный раствор ПВС сопровождается резким увеличением вязкости системы и заметным проявлением неньютоновских свойств у прямых эмульсий (см. рис. 1).

За счет усилившегося межмолекулярного взаимодействия между компонентами системы, сформированной после диспергирования в водном растворе ПВС модифицированной нефтеполимерной смолы с полярными группами (ОНПС), криогели, содержащие микрокапли ОНПС, де-

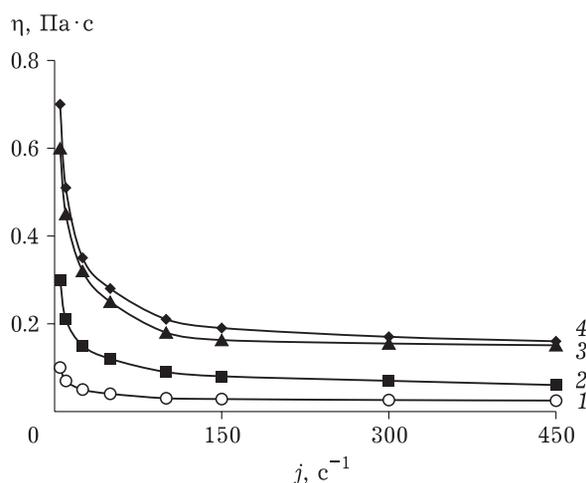


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига j : 1 – водный раствор ПВС; 2 – эмульсия трансформаторного масла (300 кг/м³) в растворе ПВС; 3 – эмульсия НПС (300 кг/м³) в растворе ПВС; 4 – эмульсия ОНПС (300 кг/м³) в растворе ПВС. Во всех случаях плотность раствора ПВС 50 кг/м³.

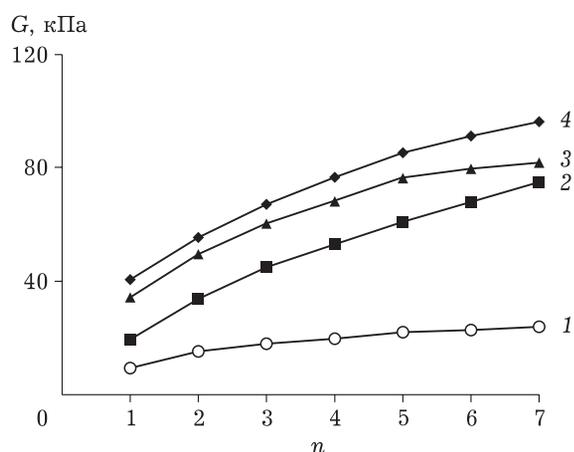


Рис. 2. Зависимость модуля упругости G криогелей различного состава от числа циклов n замораживания-размораживания: 1 – ПВХ (50 кг/м^3); 2 – ТМ (300 кг/м^3) / ПВХ (50 кг/м^3); 3 – НПС (300 кг/м^3) / ПВХ (50 кг/м^3); 4 – ОНПС (300 кг/м^3) / ПВХ (50 кг/м^3).

монстрируют максимальную величину упругости (рис. 2).

Данные рис. 2 также подтверждают характерную особенность криогелей, в соответствии с которой увеличение числа циклов замораживания-оттаивания сопровождается ростом модуля упругости [2]. Эта особенность делает перспективным промышленное применение криогелей в северных широтах России.

Как уже было отмечено выше, наличие микрокапель ТМ в криогеле определяет слабую связанность компонентов масла с полимерной матрицей. Как следствие, происходит диффузия неполярных и подвижных молекул ТМ, которые имеют небольшие размеры, из внутреннего объема образца на его внешнюю поверхность. В итоге криогель теряет упругие и гидрофобные свойства. Напротив, более крупные молекулы НПС вытесняются из внутреннего объема криогеля гораздо медленнее. Однако они имеют другой недостаток, который проявляется на стадии приготовления эмульсии. Эмульсия НПС в водном растворе ПВХ крайне неустойчива и в отсутствие соответствующих ПАВ определенной концентрации очень быстро разрушается. Это существенно затрудняет дальнейшее криоструктурирование эмульсии и получение криогелей со стабильными свойствами. Поэтому мы предварительно проводили окисление молекул НПС, которые имеют в своей исходной структуре ненасыщенные связи, раствором H_2O_2 различной концентрации и получали окисленные НПС с введенными в них полярными функциональными группами (гидроксильные, кар-

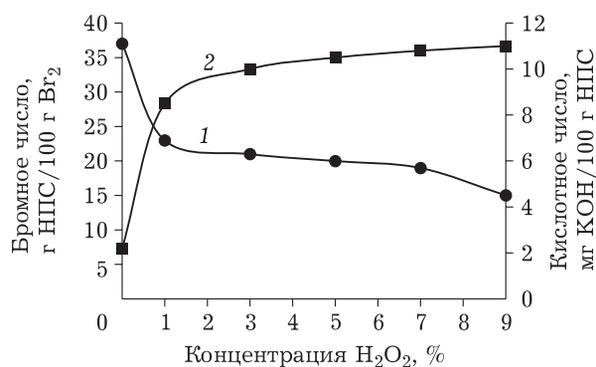


Рис. 3. Зависимость бромного (1) и кислотного (2) чисел ОНПС от концентрации использованного окислителя (H_2O_2).

боксильные и т. д.). На рис. 3 представлены результаты титриметрического анализа полученных ОНПС, которые подтверждают исчезновение некоторой доли двойных связей и появление кислородсодержащих групп.

У модифицированных в процессе окисления НПС появляются свойства ПАВ, и при их диспергировании в водном растворе ПВХ образуется устойчивая эмульсия без специального введения дополнительного ПАВ. Благодаря наличию полярных групп макромолекулы ОНПС прочно связываются с полимерной матрицей сформированного криогеля, что предотвращает “выпотевание” гидрофобного ингредиента.

С практической точки зрения для получения криогелей целесообразно в исходной композиции эмульсии использовать полимерный компонент в наименьших количествах, т. е. формировать криогели из систем с минимальной концентрацией ПВХ $\sim 50 \text{ кг/м}^3$, ниже которой у водных растворов образца полимера с приведенными выше молекулярными характеристиками криоструктурирование не наблюдается [2, 12]. Результаты исследования механических и теплофизических свойств образцов криогелей, сформированных после одного цикла замораживания – оттаивания, представлены в табл. 1. Видно, что введение ОНПС в полимерную матрицу криогелей сопровождается увеличением упругости структурированных систем и незначительным снижением температуры их плавления, а также улучшением теплоизоляционных свойств в 1.5 раза по сравнению с двухкомпонентным криогелем, полученным из раствора

ТАБЛИЦА 1

Устойчивость эмульсий и свойства сформированных из них криогелей

Состав исходной системы, фаза/среда	t , ч	E , кПа	$T_{пл}$, °С	λ , Вт/(К·м)	α , %	β , %
Раствор ПВС (50 кг/м ³)	–	11	70	0.34	4	0
ОНПС (100 кг/м ³)/ПВС (50 кг/м ³)	5	25	69	0.24	3	45
ОНПС (200 кг/м ³)/ПВС (50 кг/м ³)	24	34	67	0.22	2	55
ОНПС (300 кг/м ³)/ПВС (50 кг/м ³)	48	40	65	0.20	2	64

Примечание. t – время устойчивости эмульсии; E – модуль упругости образцов; $T_{пл}$ – температура плавления; λ – коэффициент теплопроводности криогелей; α – степень набухания; β – степень гидрофобности образцов.

ПВС (50 кг/м³). При этом образцы криогелей любых составов в воде не растворяются и практически не набухают. Замечательной особенностью криогелей, наполненных ОНПС, является их гидрофобность. После нанесения капли воды на поверхность таких криогелей наблюдается уменьшение площади смачивания по сравнению с криогелями без наполнителя (см. табл. 1). Наличие водоотталкивающих свойств у криогелей с ОНПС позволяет рекомендовать их в качестве материала для гидроизоляции.

Практический интерес представляют также криоструктуры с введенными в них твердодисперсными частицами, имеющими гидрофильный характер, такими как частицы глины или кварцевого песка. Можно ожидать, что в этом случае присутствие в эмульсии ОНПС, обладающей высокой адгезионной способностью по сравнению с НПС, повысит сродство наполнителя к поверхностям твердодисперсных частиц с гидрофильными характеристиками. Действительно, по мере роста концентрации водного раствора H₂O₂, использованного в качестве окислителя, и сопутствующего увеличения степени окисления НПС

краевой угол смачивания стеклянной пластинки уменьшается (табл. 2).

В табл. 3 представлены составы исходных жидких композиций и результаты измерения механических и теплофизических характеристик полученных из них криогелей, которые плотно наполнены сыпучими материалами: глина (бентонит) и кварцевый песок. Видно, что у образцов суспендированных криогелей резко возрастает жесткость (упругость) по сравнению с двухкомпонентным криогелем (ПВС – вода) и практически не меняется коэффициент теплопроводности.

Гидродинамическими испытаниями, проведенными на лабораторной установке для исследования фильтрации жидкостей через пористые и сыпучие материалы, установлено, что после пропитки их полимерной эмульсией с ОНПС и формирования криогеля из эмульсии после цикла замораживания–оттаивания образуется непроницаемый для воды экран. Предельный градиент давления, до которого отсутствует фильтрация воды через экран криогеля с диспергированной породой, составляет для песка 1.2 МПа/м, а для глины – 2.6 МПа/м.

ТАБЛИЦА 2

Краевой угол смачивания поверхности стекла эмульсией состава ОНПС/ПВС

Концентрация раствора H ₂ O ₂ , %	0	1	3	5	7	9
Краевой угол смачивания Θ , град	60	55	49	44	40	37

ТАБЛИЦА 3

Состав и свойства криогелей, наполненных сыпучими материалами

Состав исходной системы	Свойства криогелей	
	Модуль упругости (E), кПа	Коэффициент теплопроводности (λ), Вт/(К·м)
Раствор ПВС (50 кг/м ³)	11	0.34
Песок/Раствор ПВС (50 кг/м ³)	629	0.36
Песок/ОНПС (200 кг/м ³)/ПВС (50 кг/м ³)	550	0.35
Бентонит/Раствор ПВС (50 кг/м ³)	465	0.35
Бентонит/ОНПС (200 кг/м ³)/ПВС (50 кг/м ³)	425	0.34

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Криоструктурирование прямых эмульсий, состоящих из водного раствора ПВС и НПС, позволяет получить криогели со специфическими механическими, теплофизическими и адгезионными свойствами. Сформированные криогели с гидрофобными свойствами, наполненные ОНПС, перспективны и могут быть рекомендованы для практического применения в качестве водонепроницаемых экранов стенок и днищ гидротехнических сооружений, а также в качестве гидроизоляции при дорожном строительстве для предотвращения разрушения асфальтового полотна при сезонных колебаниях температуры.

Работа выполнена в рамках проекта V.46.2.3. “Физическая химия и реология нефти и полидисперсных нефтесодержащих систем в процессах увеличения нефтеотдачи пластов и транспорта нефти” (№ 0370-2019-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Шатов А. А., Сафаргалеева Е. А. // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22, № 3. С. 327–335.
- 2 Лозинский В. И. // *Усп. химии.* 1998. Т. 67, № 7. С. 641–655.
- 3 Sylvain D. *Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use Applications in Materials Science, Life Science, Earth Science, Food Science, and Engineering.* Engineering Materials and Processes. Luxemburg: Springer, 2017. P. 598.
- 4 Манжай В. Н., Фуфаева М. С. // *Изв. вузов. Нефть и газ.* 2011. № 6. С. 102–107.
- 5 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Долгих С. Н. // *Гидротехника.* 2010. № 3. С. 56–60.
- 6 Лозинский В. И., Подорожко Е. А., Никитина Я. Б., Клубкова Л. Ф., Васильев В. Г., Бурмистров А. А., Кондратов Ю. Г., Васильев Н. К. // *Коллоид журн.* 2017. Т. 79, № 4. С. 449–460.
- 7 Пат. 2605112 РФ. 2016.
- 8 Савина И. Н., Лозинский В. И. // *Коллоид журн.* 2004. Т. 66, № 3. С. 388–395.
- 9 Лозинский В. И., Савина И. Н. // *Коллоид журн.* 2002. Т. 64, № 3. С. 372–380.
- 10 Пат. 2326908 РФ. 2006.
- 11 Манжай В. Н., Фуфаева М. С. // *Химия и технол. топлив и масел.* 2015. № 5. С. 38–41.
- 12 Mohammadi A. H., Sugai Yu., Ueda R. *Heavy Oil Characteristics, Production and Emerging Technologies.* USA: Nova Science Publ., Inc. 2017. P. 307.
- 13 Ермизин К. В., Бондалетов В. Г., Ляпков А. А., Бондалетова Л. И., Троян А. А., Ионова Е. И., Мананкова А. А., Манжай В. Н. // *Хим. пром-сть.* 2009. Т. 86, № 6. С. 304–313.
- 14 Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* М.: Химия, 1999. 312 с.
- 15 Фитерер Е. П., Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2004. Т. 47, № 1. С. 127–130.
- 16 Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. *Поверхностно-активные вещества.* Л.: Химия, 1988. 200 с.
- 17 Лозинский В. И., Сахро Н. Г., Дамшкали Л. Г., Бакеева И. В., Зубов В. П., Курочкин И. Н., Курочкин И. И. // *Коллоид журн.* 2011. Т. 73, № 2. С. 225–234.
- 18 Подорожко Е. А., Воронцова Е. В., Лозинский В. И. // *Коллоид журн.* 2012. Т. 74, № 1. С. 115–122.
- 19 Касаткин А. Г. *Основные процессы и аппараты химической технологии.* М.: Химия, 1971. 784 с.
- 20 Кутателадзе С. С. *Справочник по теплопередаче.* М.: Химия, 1959. 416 с.
- 21 Манжай В. Н., Поликарпов А. В., Рождественский Е. А. // *Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов.* 2017. Т. 328, № 12. С. 29–36.