

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64

DOI: 10.17223/24135542/6/5

В.Р. Утяганова¹, М.С. Фуфаева², В.Н. Манжай^{1,2}

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
(г. Томск, Россия)*

Изучение реологических свойств трехкомпонентных криогелей

В работе предложен способ формирования криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта, наполненных трансформаторным маслом и нефтеполимерной смолой. Исследовано влияние содержания трансформаторного масла и нефтеполимерной смолы на реологические свойства растворов поливинилового спирта и эмульсий, а также упругие и теплофизические свойства трехкомпонентных криогелей.

Ключевые слова: *поливиниловый спирт; нефтеполимерная смола; эмульсия, вязкость; криогель; модуль упругости.*

Введение

Замораживание концентрированных водных растворов поливинилового спирта (ПВС), их выдерживание в кристаллическом состоянии ($t < 0^\circ\text{C}$) в течение нескольких часов и последующее оттаивание в области положительных температур ($t > 0^\circ\text{C}$) приводит к образованию упругих (каучукоподобных) тел – криогелей. Сформированные в условиях кристаллизации растворителя криогели термообратимы, но плавятся они при температуре на несколько десятков градусов выше температуры их структурирования. Криогели применяют в медицине, биотехнологии, пищевой промышленности, а также при добыче и транспорте нефти. При введении гидрофобного наполнителя, например минерального масла или нефтеполимерных смол в исходный раствор полимера, криогели приобретают гидрофобные свойства. Такие криогели могут использоваться в качестве гидроизолирующего материала и водоотталкивающих экранов для предотвращения нежелательной фильтрации воды через стенки и днища гидротехнических объектов [1, 2].

Экспериментальная часть

В данной работе использовали водный раствор поливинилового спирта (ПВС) с молекулярной массой $M = 75 \cdot 10^3$, содержащий в своей структуре не

более 1% остаточных ацетатных групп после проведенного гидролиза поливинилацетата, плотность которого $1,0\text{--}1,1 \text{ кг/м}^3$ и вязкость $40\text{--}90 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

В качестве жидких гидрофобных наполнителей использовали отработанное трансформаторное масло (ТМ) и нефтеполимерную смолу (НПС). Трансформаторное масло представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую в основном из нафтеновых и парафиновых углеводородов, а также из ароматических соединений. Насыщенные углеводороды составляют основную часть масла, их содержание может достигать 95 % мас. [3]. Нефтеполимерная смола (НПС) представляет собой олигомерный продукт, получаемый после проведения полимеризации непредельных углеводородов жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов.

Диспергирование минерального масла или нефтеполимерной смолы в водном растворе ПВС проводили на магнитной мешалке при скорости вращения 1000 об./мин.

Устойчивость полученных эмульсий оценивали по времени нахождения во взвешенном состоянии микроскопических капелек гидрофобного наполнителя (ГН). Поэтому после диспергирования определяли агрегативную устойчивость прямых эмульсий.

Измерения вязкости индивидуальных жидкостей и эмульсии проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2» в широком диапазоне скоростей сдвига ($\dot{\gamma} = 1\text{--}450 \text{ с}^{-1}$).

Для получения двухкомпонентных криогелей (вода – ПВС) водные растворы полимера замораживали и выдерживали в течение суток при температуре $T = -20^\circ\text{C}$, затем оттаивали их при температуре $T = 20^\circ\text{C}$. Маслонаполненные криогели получали после введения в водный раствор ПВС минерального масла или нефтеполимерной смолы, диспергирования и проведения цикла замораживания – размораживания.

Поскольку для охлаждения полимерного раствора до отрицательной температуры и его последующего замораживания требуется определенный интервал времени, то для формирования криогелей, содержащих масло, необходимо получать стабильные исходные водомасляные эмульсии, которые не расслаивались бы в течение нескольких часов. Поэтому в трехкомпонентную систему (полимер – вода – ГН) добавляли поверхностно-активное вещество (ПАВ), в качестве которого использовали водорастворимый образец АФ₉₋₁₂. Этот оксиэтилированный алкилфенол на основе тримера пропилена представляет собой техническую смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноалкилфенолов следующего состава: $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, где C_9H_{19} – алкильный радикал, присоединенный к фенолу преимущественно в пара-положении к гидроксильной группе; $n = 12$ – усредненное число молей оксиэтилена, присоединенное к одному молю алкилфенолов.

Задавали деформацию (γ) сформированным образцам композитных криогелей и измеряли упругое напряжение (P), возникающее в материале. Затем по формуле Гука $P = G \cdot \gamma$ рассчитывали модуль упругости, присущий данному образцу (G).

Коэффициент теплопроводности криогелей определяли с помощью установки, состоящей из двух стальных коаксиальных цилиндров, в зазоре между которыми находилась исследуемая среда. Значение коэффициента теплопроводности рассчитывали по формуле

$$\lambda = Q \cdot \ln(R_{\text{бол.}}/R_{\text{мал.}}) / 2\pi \cdot L \cdot t \cdot (T_{\text{терм.}} - T),$$

где $R_{\text{бол.}}$ – внутренний радиус большого цилиндра; $R_{\text{мал.}}$ – наружный радиус малого цилиндра; Q – количество тепла, передаваемое от нагретой воды термостата к воде внутреннего цилиндра; L – высота малого цилиндра; T – текущая температура воды во внутреннем цилиндре в некоторый момент времени (t); $T_{\text{терм.}}$ – температура теплоносителя в термостате [4].

Температуру плавления криогелей определяли методом «падающего шарика» [4]. Для этого образец криогеля помещали в цилиндрический сосуд, на дне которого находился шарик из нержавеющей стали. Стеклообразный сосуд с криогелем запаивали и ставили в сушильный шкаф при начальной температуре 50°C и увеличивали температуру с шагом в 1°C. Образцы выдерживали при каждой температуре не менее 30 мин. За точку плавления ($T_{\text{пл}}$) принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно сосуда.

Гидроизоляционные свойства криогелей, наполненных гидрофобным материалом, оценивали гравиметрическим методом в течение 20 сут по величине степени набухания криогеля при контакте с водой. Степень набухания (α , %) криогеля рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m_0 – масса исходного образца криогеля; m – масса набухшего образца криогеля.

Степень гидрофобности поверхности наполненного криогеля определяли методом компьютерного видеосканирования. На поверхность полученных криогелей наносили капли воды, через микроскоп регистрировали видеоклипы поведения капель (изменение размера капель). С помощью программы компьютерной обработки изображения определяли площадь, которую занимает капля воды через определенное время. Степень гидрофобности (β) поверхности криогеля рассчитывали по формуле

$$\beta = \frac{S_0 - S_1}{S_0},$$

где S_0 – начальная площадь капли воды; S_1 – площадь капельки воды через 200 с.

Результаты и их обсуждение

Агрегативно-седиментативная устойчивость систем растворов ПВС – НП смола. С практической точки зрения для получения криогелей

целесообразно использовать полимерный компонент в минимальных количествах, т.е. формировать криоструктураторы из растворов с концентрацией ПВС ~ 5 % мас., ниже которой у растворов полимерного образца с приведенными выше молекулярными характеристиками криоструктурирование не наблюдается. Но при такой малой концентрации полимерного раствора образуются малоустойчивые эмульсии как с трансформаторным маслом, так и с нефтеполимерной смолой, время расслаивания которых составляет менее часа. Поэтому для придания большей устойчивости водомасляным эмульсиям в композиции вводили поверхностно-активные вещества. Получали эмульсии и регистрировали их устойчивость, результаты представлены на рис. 1.

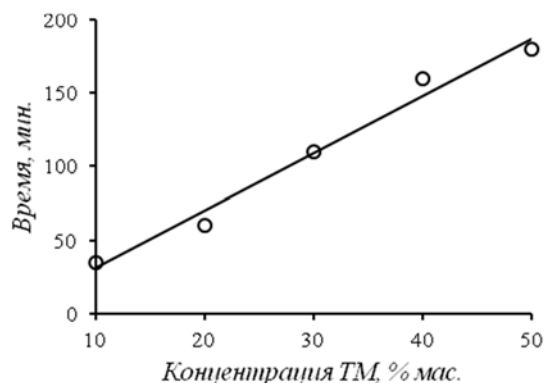


Рис. 1. Зависимость устойчивости эмульсий от содержания трансформаторного масла в водной композиции ПВС (5% мас.) и АФ₉₋₁₂ (1%)

Из рис. 1 следует, что при увеличении концентрации ТМ устойчивость эмульсии возрастает.

После диспергирования также определяли агрегативную устойчивость эмульсий, полученных на основе водного раствора ПВС разной концентрации и с различным содержанием НПС. Результаты устойчивости эмульсий с различным содержанием НПС в дисперсионной среде с разной концентрацией полимера представлены в табл. 1.

Таблица 1

Устойчивость эмульсий

Состав, мас. %	Время устойчивости эмульсии
ПВС (5%), НПС (10%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	30 мин
ПВС (7%), НПС (10%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	Более 2 сут
ПВС (5%), НПС (30%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	Более 2 недель

Из табл. 1 следует, что устойчивость эмульсий возрастает как с увеличением концентрации ПВС, так и с ростом доли нефтяной смолы.

Исследование реологических свойств растворов ПВС и эмульсий. Динамическую вязкость водного раствора ПВС, трансформаторного масла и нефтеполимерной смолы, а также коллоидных систем, дисперсионной средой которых является водный раствор ПВС и дисперсной фазой – масло или НПС, измеряли на ротационном вискозиметре при температуре $T = 30^{\circ}\text{C}$ при различных скоростях сдвига, результаты представлены на рис. 2, 3.

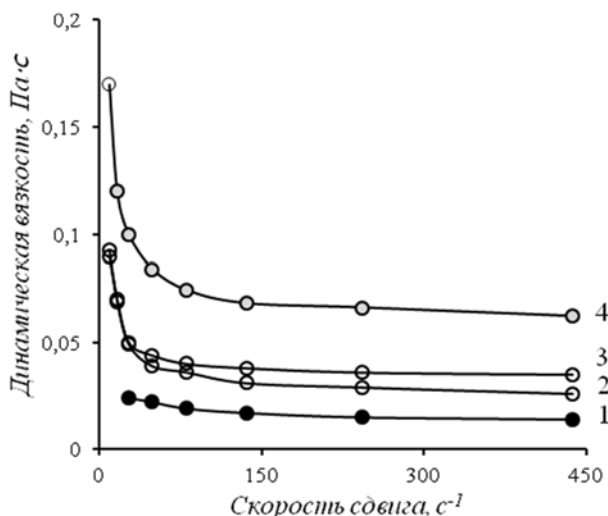


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при температуре 30°C :
 1 – ТМ; 2 – ПВС (5%); 3 – ПВС (5%), АФ₉₋₁₂(1%) и ТМ(10%);
 4 – ПВС(5%), АФ₉₋₁₂ (1%) и ТМ (40%)

Из рис. 2 видно, что динамическая вязкость ТМ не зависит от скорости сдвига, т.е. трансформаторное масло проявляет свойства типичной ньютоновской жидкости. Вязкости эмульсий ТМ в полимерном растворе, так же как и вязкость дисперсионной среды (водный раствор ПВС), уменьшаются с увеличением скорости сдвига, т.е. для этих систем характерно неньютоновское поведение.

Из рис. 3 следует, что диспергирование даже небольшого количества НПС в полимерном растворе приводит к заметному увеличению динамической вязкости получаемых эмульсий по сравнению с вязкостью прямой эмульсии, состоящей из водного раствора ПВС и трансформаторного масла (см. рис. 2). Такое различие обусловлено тем, что дисперсная фаза (капельки НПС) представлена относительно высокомолекулярными соединениями олигомеризации продуктов пиролиза углеводородов. Повышение вязкости коллоидной системы, содержащей капельки НПС, способствует стабилизации эмульсии, что облегчает формирование из неё криогелей.

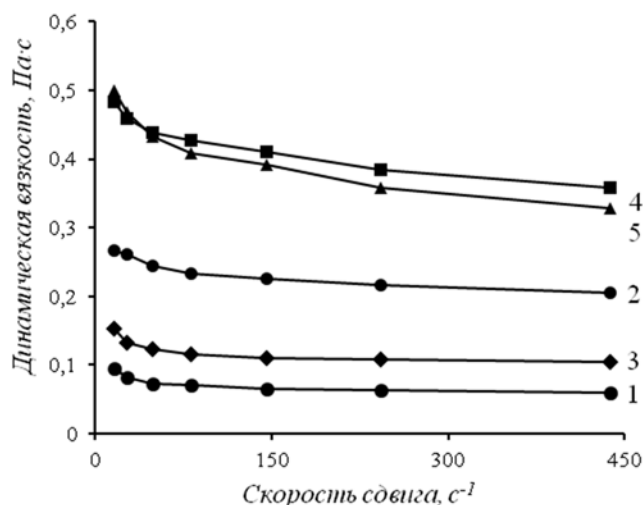


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости водного раствора ПВС, а также эмульсий разных составов от скорости сдвига при температуре 30°C: 1 – ПВС (5%); 2 – ПВС (7%); 3 – ПВС (5%), НПС (10%), АФ₉₋₁₂(1%); 4 – ПВС (7%), НПС (10%), АФ₉₋₁₂ (1%); 5 – ПВС (5%), НС (30%), АФ₉₋₁₂ (1%)

Определение упругих свойств криогелей, наполненных минеральным маслом и нефтяной смолой. После проведения цикла замораживания – размораживания растворов ПВС и эмульсий сформировали упругие криогели. Задавая деформацию образцам, определили значения модулей упругости. На рис. 4 и в табл. 2 представлены результаты.

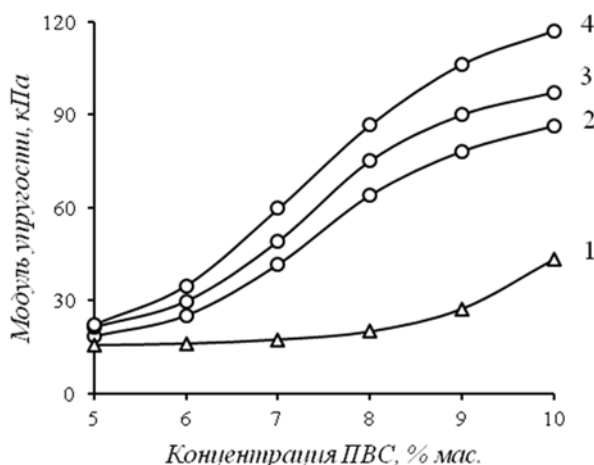


Рис. 4. Зависимость модуля упругости исходного (1) и маслонаполненных (2–4) криогелей от концентрации ПВС: 1 – криогель ПВС без масла; 2 – ТМ (10%); 3 – ТМ (20%); 4 – ТМ (30%)

Из рис. 4 следует, что введение ТМ в полимерную матрицу криогеля способствует увеличению модуля упругости. Рост упругих свойств криогелей наблюдается как при повышении концентрации полимера в образцах, так и при увеличении содержания масел.

Т а б л и ц а 2
Механические, теплофизические и физико-химические свойства криогелей с НПС

№	Состав криогеля, % мас.	Модуль упругости, кПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/К·м	Степень гидрофобности, %
1	ПВС 5%	15	0,38	—
2	ПВС 7%	17	0,33	—
3	ПВС (5%), НПС (10%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	45	0,31	42
4	ПВС (7%), НПС (10%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	51	0,31	49
5	ПВС (5%), НПС (30%), АФ ₉₋₁₂ (1%)	66	0,29	59

Из табл. 2 видно, что значения модулей упругости криогелей возрастают при увеличении концентрации полимера и НПС. Установлено, что введение нефтеполимерной смолы в матрицу криогеля заметно увеличивает модуль упругости по сравнению с криогелем, наполненным ТМ. Криогели, наполненные нефтеполимерной смолой, при хранении в воде не набухают и обладают гидрофобными свойствами.

Исследование кинетики дегидратации набухания криогелей, наполненных нефтяной смолой. Известно, что двухкомпонентные криогели на основе водных растворов поливинилового спирта при хранении на воздухе вследствие испарения воды теряют эластичность и становятся жесткими. Динамику испарения воды при хранении криогелей на открытом воздухе при комнатной температуре, а также процесс возможного «выпотевания» гидрофобного наполнителя из полимерной матрицы контролировали гравиметрически. Результаты исследований приведены на рис. 5, 6.

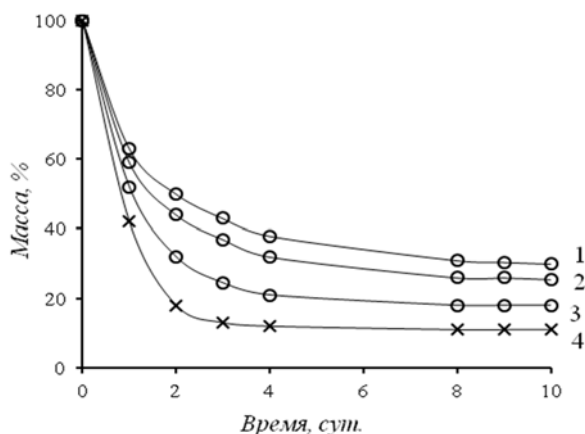


Рис. 5. Изменение массы криогелей, наполненных трансформаторным маслом, при хранении на воздухе: 1 – ПВС 10 % мас., ТМ 30 % мас.; 2 – ПВС 10 % мас., ТМ 20 % мас.; 3 – ПВС 10 % мас., ТМ 10 % мас.; 4 – ПВС 10 % мас. без масла

Из рис. 5 следует, что при хранении на воздухе у криогелей без масла на основе водного раствора ПВС (10 % мас.) и у маслонаполненных криогелей с тем же содержанием ПВС наблюдается уменьшение массы. Проведенный эксперимент показал, что процесс потери веса интенсивно протекает в первые несколько суток и «дефект массы» обусловлен в основном испарением воды, а в «сухом остатке» сохраняются полимер и масло.

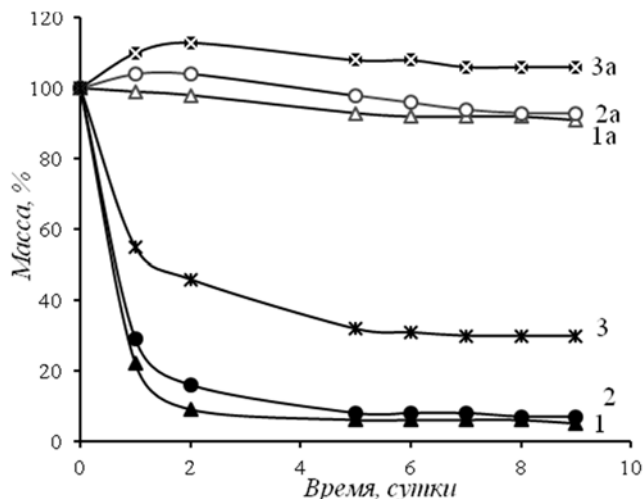


Рис. 6. Изменение массы криогеля при хранении
на воздухе: 1 – ПВС (5%); 2 – ПВС (7%); 3 – ПВС (5%), НПС (30%), АФ₉₋₁₂ (1%);
в воде: 1a – ПВС (5%); 2a – ПВС (7%); 3a – ПВС (5%), НПС (30%), АФ₉₋₁₂ (1%)

Из рис. 6 следует, что при хранении криогелей на воздухе (кривые 1–3) через пять суток основная масса воды, находящейся в матрицах криогелей, испаряется и вес образцов становится постоянным. Следовательно, после высушивания двухкомпонентного криогеля (вода – ПВС) в сухом остатке в виде жесткого и гидрофильного материала находится нелетучий ПВС, а в эластичном образце трехкомпонентного (наполненного) криогеля остаются ПВС и НПС. Присутствие нефтеполимерных смол в третьем образце криогеля придает ему эластичные и гидрофобные свойства. При хранении криогеля в воде его масса практически не меняется, это значит, что криогели не впитывают воду и не набухают.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности формирования криогелей, наполненных минеральным маслом или нефтеполимерной смолой. Присутствие гидрофобных наполнителей, которые достаточно прочно удерживаются в полимерной матрице, способствует

образованию упругих криогелей с ярко выраженными гидрофобными свойствами. Вследствие наличия водоотталкивающих свойств такие материалы найдут практическое применение в технологиях блокирования нежелательной фильтрации воды через трещиноватые или промытые зоны гидротехнических сооружений.

Литература

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 7. С. 641–655.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Долгих С.Н. Криогели для тампонажных работ в районах распространения многолетнемерзлых пород // Гидротехника. 2010. № 3. С. 56–60.
3. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.
4. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из растворов ПВС // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 10. С. 1689–1691.

Авторский коллектив:

Утяганова Вероника Рифовна, студент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: filaret_2012@mail.ru

Фуфаева Мария Сергеевна, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории коллоидной химии нефти Института химии нефти СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Манжай Владимир Николаевич, доктор хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mang@ipc.tsc.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 50-59. DOI: 10.17223/24135542/6/5

V.R. Utyaganova¹, M.S. Fufaeva², V.N. Manzhai^{1, 2}

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *Russian academy of sciences Siberian branch Institute of petroleum chemistry (Tomsk, Russia)*

The rheological properties of ternary cryogels

Freezing aquatic solutions of polyvinyl alcohol (PVA), following storage in crystal conditions ($t < 0^{\circ}\text{C}$) for some hours and subsequently melting them in positive temperatures ($t > 0^{\circ}\text{C}$), results in the production of elastic bodies, cryogels. When a hydrophobic filling material (such as a mineral oil or a polymeric petroleum resin) is added to an original polymer solution, the cryogels obtain hydrophobic properties.

An aquatic solution of polyvinyl alcohol (PVA) with molecular mass $M=75\cdot 10^3$, containing in its structure $< 1\%$ of a residue acetate group, was used in this research. Dielectrical oil (DO) and a polymeric petroleum resin (PPR) as a liquid hydrophobic filling material were used.

The persistent quality of the emulsions obtained was evaluated with while being in a fluid state with microscopic hydrophobic filling material. That is why an aggregative stability of oil-in-water emulsions was measured after dispergation. The stability of emulsions had increased with increased PVA concentration and with increased petroleum resin.

Viscosity measurements of individual fluids and their emulsion were carried out on a spindle viscosimeter Reotest-2 with a wide range of shear. It was discovered that the dispergation of even a small amount of the polymeric petroleum resin (PPR) in the polymer solution resulted in the noticeable increase of the dynamic viscosity of obtained emulsions compared to the viscosity of oil-in-water emulsion (consisting of the aquatic solution and dielectrical oil).

Deformation (γ) was defined in samples of the composite cryogels that were formed, then elastic stress (P) emerging in the material was measured. Then, based on Hooke's formula $P = G \times \gamma$, the modulus of elasticity appropriate to a given sample (G) was rated. It was shown that the addition of dielectrical oil (DO) to the polymeric matrix of the cryogel contributed to the modulus of elasticity increase.

Increase in cryogels' elastic properties was observed with the increase in polymer concentration in samples and with the increase in oil content. Waterproof properties of cryogels (those filled with hydrophobic material) were evaluated by a gravimetric method over a period of 20 days for the value (%) of the size of cryogel swelling on contact with water.

The degree of hydrophobicity of the surface of filled cryogel was determined by a video scanning method. It was noted that the cryogels filled with polymeric petroleum resin did not swell during storage in water and retained hydrophobic properties.

The results are evidence of a possibility in the principle of the formation of cryogels filled with mineral oil or polymeric petroleum resin. The presence of hydrophobic filling material (which is held quite tightly in the polymeric matrix) contributed to the formation of the elastic cryogels that demonstrate hydrophobic properties. This waterproof property means that the obtained materials will find practical use in technologies of unintended water filtration blocking through fractured zones or flushed zones of hydraulic architecture.

Keywords: polyvinyl alcohol (PVA); polymeric petroleum resin (PPR); emulsion; viscosity; cryogel; modulus of elasticity.

References

1. Lozinskiy V.I. Kriotropnoe geleobrazovanie rastvorov polivinilovogo spirta. Uspekhi khimii. 1998;67(7):641–655. In Russian
2. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Dolgih S.N. Kriogeli dlya tamponazhnykh rabotv rayonakh rasprostraneniya mnogoletnemerzlykh porod. Gidrotekhnika. 2010;3:56–60.
3. Kazakova L.P., Kreyn S.E. Fiziko-himicheskie osnovy proizvodstva neftyanykh masel. Moscow: Himiya. 1978; 320 s. In Russian
4. Altunina L.K., Manzhay V.N., Fufaeva M.S. () Mekhanicheskie i teplofizicheskie svoystva kriogeley i penokriogeley, poluchennyh iz rastvorov PVS. Zhurnal prikladnoy khimii. 2006;79(10):1689–1691. In Russian

Information about authors:

Utyaganova Veronika R., student, Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: filaret_2012@mail.ru

Fufaeva Maria S., PhD, Researcher of The Laboratory of Colloidal Oil Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Manzhay Vladimi N., PhD, Professor, Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mang@ipc.tsc.ru