

Д. Н. Борисов, М. Р. Якубов, М. Ф. Галиханов,
Г. В. Романов

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЯНЫМИ АСФАЛЬТЕНАМИ

Ключевые слова: СЭВА, сополимер этилена с винилацетатом, композиция, модификация, асфальтены, нефть.

Приведены результаты исследований по влиянию поликонденсированных гетероатомных компонентов тяжелых нефтяных остатков – асфальтенов на технологические свойства двух марок сополимеров этилена с винилацетатом – СЭВА-7 и СЭВА-30. Приведены объяснения наблюдаемых закономерностей.

Keywords: EVAC, the copolymer of ethylene with vinyl-acetate, composition, modification, asphaltenes, petroleum.

The results of studies on the effect of polycondensed heteroatomic components of heavy oil residues - asphaltenes on the technological properties of two grades of the copolymer of ethylene with vinyl-acetate – EVAC-7 and EVAC-30. There are an explanations the observed patterns.

Введение

Расширение областей применения пластических масс и композиционных материалов на основе сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) обуславливает рост требований к уровню его физико-механических и эксплуатационных свойств [1, 2]. В то же время, тенденции в составлении композиций на основе полимерных материалов, кроме необходимости в повышении качества полимеров, состоят в их удешевлении. Зачастую эти аспекты получения и использования полимерных композитов конфликтуют друг с другом.

Асфальтеновый концентрат – смесь высокомолекулярных поликонденсированных гетероатомных компонентов тяжелых нефтяных остатков, продукт переработки тяжелых нефтяных остатков, получаемый в процессе экстракции (деасфальтизации), в настоящее время используется в основном в составе низкосортных котельных топлив или технических битумов. В то же время асфальтены и смолы, благодаря своей структуре, могут быть основой для получения большого количества разнообразных ценных материалов [3, 4].

Как демонстрируют литературные данные [5-8] и собственные исследования [9], использование асфальтенов при получении углеродно-полимерных композиций может позволить не только удешевить традиционно используемые материалы, но и одновременно сохранить или улучшить их свойства, что, безусловно, является актуальным направлением исследований.

Учитывая вышесказанное, целью работы стало изучение влияния добавления асфальтенов на физико-механические свойства сополимера этилена с винилацетатом.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались СЭВА, содержащие различные количества сложнэфирных групп СЭВА-7 и СЭВА-30 (ТУ 6-05-1636-97), производства ОАО «Сэвилен», г. Казань.

Стабилизатором служил Anox® 20 Powder компании «Chemtura» (Великобритания), являющийся [3-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-

гидроксифенил)пропаноилокси]-2,2-бис[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропаноилокси-метил]пропил]-3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропаноатом.

Таблица 1 - Характеристики сополимеров

Характеристики	СЭВА-7	СЭВА-29
Содержание винилацетата, мас. %	7,1	30,1
Степень кристалличности, %	25,5	3,0
Плотность, г/см ³	0,929	0,948
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,4	25,6
Температура плавления, °С	103	75

В качестве наполнителя выступали асфальтены, выделенные из тяжелой высокосернистой нефти Зюзеевского месторождения (Татарстан). Асфальтены выделялись по общепринятой методике [10]. Навеску остатка нефти выше 200°С растворяют в бензоле и разбавляют 40-кратным по объему количеством петролейного эфира (фракция 40-70°С) небольшими порциями, тщательно перемешивают и оставляют в темном месте на 24 часа. Осадок асфальтенов отфильтровывают через предварительно взвешенный бумажный складчатый фильтр и помещают в аппарат Сокслета. Отмыв асфальтенов от соэкстрагированных масел и смол проводят петролейным эфиром до полного исчезновения окраски стекающего растворителя. Раствор соединяют с основной частью мальтенов, а асфальтены смывают с фильтра в аппарате Сокслета бензолом. От раствора асфальтенов отгоняют растворитель, переносят во взвешенный приемник и сушат в вакууме до постоянного веса.

Смешение полимера со стабилизатором и наполнителем осуществляли на смесителе «Brabender» в течение пяти минут при температуре 170°С. Приготовление пластинок толщиной 1 мм осуществлялось прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре 170±5°С и времени выдержки под давлением 5 мин [11].

Определение показателя текучести расплава (ПТР) сополимеров этилена с винилацетатом и их композиций осуществляли согласно ГОСТ 11645-73 на вискозиметре ИИРТ при температуре 190 °С и нагрузке 49 Н (5 кгс) [12]. Разрушающее напряжение при растяжении σ_r , относительное удлинение при разрыве ε , модуль Юнга E и предел текучести от композиций определяли согласно ГОСТ 11262-80 на разрывной машине «Inspect mini» [13].

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены типичные для сополимеров этилена с винилацетатом кривые «деформация – растяжение», наблюдаемые при испытании образцов на разрывной машине.

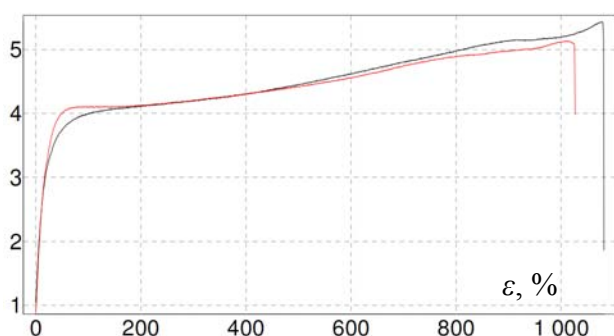


Рис. 1 - Кривые «напряжение – деформация» для СЭВА-29, стабилизированного Апох (2 образца)

Видно, что СЭВА-30 имеет предел текучести σ_m равный 4,1 МПа, разрушающее напряжение при растяжении σ_p – 5,3 МПа, относительное удлинение при разрыве ε – 1050 %. Значение модуля упругости E , рассчитанное по начальному углу наклона кривой «деформация – растяжение» составляет для этой марки сополимера 17 МПа.

Подобные кривые наблюдались для всех исследованных сополимеров и их композиций. В частности, для СЭВА-7 вышеперечисленные характеристики таковы: σ_m = 9,5 МПа, σ_p = 20,6 МПа, ε = 1180 %, E = 172 МПа.

Очевидно, что введение любого дисперсного наполнителя, в том числе – асфальтенов, будет оказывать влияние на деформационно-прочностные характеристики. Для изучения этого вопроса были приготовлены композиции сополимеров этилена с винилацетатом с 4 % асфальтенов.

Процесс смешения сополимера с асфальтеном, осуществляемый на Brabender, возможно проследить с помощью персонального компьютера – на графике зависимостей крутящего момента и температуры от времени смешения, регистрируемое на персональном компьютере (рис. 2).

Видно (рис. 2), что с добавлением полимера и наполнителя в смеситель Brabender, температура смесительной камеры несколько снижается (рис. 2, кр. 1), так как, происходит нагрев компонентов будущей композиции. В дальнейшем идет повышение температуры от заданной 170 °С до 186 °С, что связано с нагревом материалов в результате трения. Крутящий момент, при добавлении асфальтенов,

резко снижается (рис. 2, кр. 2), что может быть связано с тем, что частицы асфальтенов образуют проскальзывающую поверхность. С распределением наполнителя в объеме сополимера, крутящий момент начинает возрастать, и с течением времени (через 3 минуты) выходит на постоянную величину, что свидетельствует о том, что к этому времени произошло оптимальное распределение наполнителя в полимере.

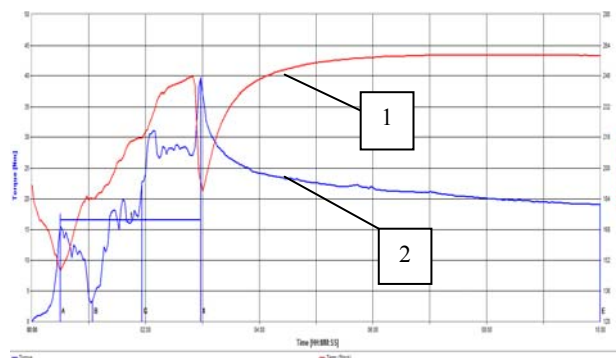


Рис. 2 - Диаграмма смешения сополимера этилена с винилацетатом и асфальтенов: изменение температуры (1) и крутящего момента (2) в процессе смешения

Исследования показали, что изменение деформационно-прочностных свойств композиций СЭВА имеют вполне логичную зависимость от введения асфальтенов.

Так, при введении 4 масс. % асфальтенов модуль упругости СЭВА-7 повышается до 180 МПа (на 5 %), СЭВА-30 – до 19 МПа (на 11 %), что вполне ожидаемо и является универсальным свойством всех композиционных систем. Это происходит вследствие того, что модуль упругости твердых частиц асфальтенов выше модуля упругости сополимеров. Естественно, что замещение части объема сополимера твердыми частицами снижает способность композиции к деформации и повышает ее сопротивление деформированию.

Повышение модуля упругости часто связывают и с наличием на поверхности частиц наполнителя адсорбированных макромолекул полимера. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее гибкость, что сказывается и на деформационных свойствах полимерной композиции в целом.

Как следствие, при наполнении сополимеров асфальтенами наблюдается и снижение деформируемости полимерной матрицы. Так, величина относительного удлинения при деформации СЭВА-7 при наполнении снижается до 900 % (на 24 %), СЭВА-30 – до 610 (на 48 %).

Деформация тела под действием внешних механических сил обусловлена не только изменением конформаций макромолекул, но и перемещением макромолекул относительно друг друга (течением). Снижение σ_m СЭВА-7 в присутствии асфальтенов до 8,6 МПа (на 9,5 %) может быть вызвано ослаблени-

ем сил межмолекулярного взаимодействия полимера. Этот эффект наблюдали и ранее [14]. Для более текучего СЭВА-30, наоборот, наблюдали еле значимое повышение предела текучести при наполнении – до 4,3 МПа (на 5 %).

Снижение уровня межмолекулярных взаимодействий в СЭВА в одном случае и повышение в другом подтверждается изменением показателя текучести расплава (ПТР) при увеличении содержания асфальтенов в композиции (см. табл. 1). Видно, что картина влияния асфальтенов на ПТР сополимеров согласуется с данными, полученными при изучении предела текучести композиций.

Таблица 1 - Значения показателя текучести и плотности сополимеров и их композиций с асфальтенами

Композиция	ПТР, г/10 мин	Изменение показателя ПТР сополимеров при наполнении, %
СЭВА-7	2,1	
СЭВА-7 + 4 мас. % асфальтенов	2,6	+ 24
СЭВА-30	25,0	
СЭВА-30 + 4 мас. % асфальтенов	22,8	– 9

Немаловажными для практического применения композиционных полимерных материалов является их прочностные свойства. Изучение изменения величины разрушающего напряжения при растяжении показало некоторое снижение прочности сополимеров при наполнении. Так, при введении 4 масс. % асфальтенов σ_p для СЭВА-7 снижается до 14,4 МПа (на 30 %), для СЭВА-30 – до 4,6 МПа (на 13 %).

В полимерной композиции частицы наполнителя практически не деформируются вместе с полимерной матрицей из-за разницы в модулях упругости компонентов. Следовательно, в процессе деформирования на границе сополимер – асфальтены возникают перенапряжения, способствующие появлению трещин в полимерной матрице. Кроме того, из-за низкой адгезии между компонентами происходит отслаивание полимера от наполнителя при деформировании образцов. Другими словами, при деформировании СЭВА частицы наполнителя являются источником дефектов и трещин в композиции, что снижает ее прочность.

Таким образом, экспериментальное исследование свойств полимерных композиций на основе

сополимеров этилена с винилацетатом марок СЭВА-7 и СЭВА-30 с асфальтенами тяжелой нефти при невысокой степени наполнения 4 мас.%. позволяет сделать следующие выводы. В целом введение в СЭВА до 4 мас.% асфальтенов не приводит к существенному ухудшению комплекса его физико-механических свойств. Данное обстоятельство вкупе с дешевизной нефтяных асфальтенов позволяют считать их перспективными добавками и наполнителями для сополимеров этилена с винилацетатом различных марок, потенциал которых до сих пор недооценен и требует всестороннего изучения.

Поисковая научно-исследовательская работа осуществляется в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № П1365).

Литература

1. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Русанова С.Н., Стоянов О.В., *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2, 180-184 (2006).
2. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Русанова С.Н., Стоянов О.В., *Вестник Казан. технол. ун-та*, 9, 334-340 (2010).
3. Поконова Ю.В. *Химия высокомолекулярных соединений нефти*, Л: Изд-во ЛГУ, 1980. 175 с.
4. Поконова, Ю.В. *Нефтяные остатки*, СПб.: ИК «Синтез», 2004. 156 с.
5. Шостаковский М. Ф., Филимонова Т. А, Боголюбов В. М., Берзин В. И., Лившиц Р. М. *Пластич. массы*, 4, 23-24 (1974).
6. Поконова Ю. В., Мелешков С. Ц. *Журнал прикладной химии*, 52, 10, 2365-2367 (1979).
7. Большаков Г.Ф., Сидоренко А.А. *Нефтехимия*, 28, 2, 264-270 (1988).
8. Карпицкий В.И., Сидоренко А.А. *Нефтебитуминозные породы. Достижения и перспективы*, Алма-Ата: Наука. 1988. 202 с..
9. Борисов Д.Н., Якубов М. Р., Галиханов М. Ф., Романов Г.В. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 9, 98-103 (2011).
10. ГОСТ 11858-85. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ. М.: Гос. Комитет СССР по стандартам, 1977. - 6 с.
11. ГОСТ 12019-66. Пластмассы. Изготовление образцов для испытания из термопластов. Общие требования. – Введ. 1967–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1999. - 5 с.
12. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. – Введ. 1975–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1994. - 11 с.
13. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Введ. 1980–12–01. – М.: Гос. Комитет СССР по стандартам, 1986. - 16 с.
14. Цобкалло Е.С., Юдин В.Е., Москалюк О.А. и др. *в сб. Материалы XII Международной конф. «Физика диэлектриков»*, СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. С. 138-141.

© Д. Н. Борисов – канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. химии и геохимии нефти Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, boriku@gmail.com; М. Р. Якубов – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. переработки нефти и природных битумов того же института, yakubovmr@mail.ru; М. Ф. Галиханов – д-р техн. наук, доц., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, mgalikhanov@yandex.ru; Г. В. Романов – д-р хим. наук, проф., зав. лаб. химии и геохимии нефти Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, v-ing@mail.ru.