

В. Н. Манжай, М. С. Фуфаева, В. Г. Бондалетов,
Р. Я. Дебердеев

МАСЛОНАПОЛНЕННЫЕ КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Ключевые слова: криогель, поливиниловый спирт, трансформаторное масло, индустриальное масло, модуль упругости, гидрофильные свойства.

В работе получены криогели на основе водных растворов поливинилового спирта, содержащие в полимерной матрице эмульгированные минеральные масла. Исследовано влияние содержания масел на реологические, механические и гидрофильные свойства криогелей.

Keywords: cryogel, polyvinyl alcohol, transformer oil, industrial oil, modulus of elasticity, hydrophilic properties.

The paper deals with cryogels formed from aqueous solutions of polyvinyl alcohol and containing emulsified mineral oils in the polymer matrix. An influence of oil on the rheological, mechanical, and hydrophilic properties of the cryogels is investigated.

Введение

Замораживание концентрированных водных растворов поливинилового спирта (ПВС), их выдерживание в замороженном состоянии на протяжении нескольких часов и последующее оттаивание приводит к образованию упругих криогелей. Криогели, сформированные в условиях кристаллизации растворителя, термообратимы, но плавятся при температурах на несколько десятков градусов выше температуры их структурирования. Криогели являются нетоксичным и экологически чистым материалом, обладают макропористой структурой и рядом других полезных свойств, которые позволяют применять их в медицине, биотехнологии, пищевой промышленности [1, 2].

Введение в полимерную композицию модификаторов и наполнителей может в значительной степени изменить механические и термические, а также потребительские свойства конечного продукта [3, 4]. При наличии минерального масла в полимерной матрице криогелей, полученных на основе водного раствора ПВС, они приобретают гидрофобные свойства. Маслонаполненные криогели могут использоваться в качестве гидроизолирующих и водоотталкивающих экранов для предотвращения нежелательной фильтрации воды через стенки и днища гидротехнических объектов [5].

Экспериментальная часть

Для приготовления исходных водных растворов использовали образец поливинилового спирта с молекулярной массой $M = 75 \cdot 10^3$ и содержащий в своей структуре не более 1 % остаточных ацетатных групп после проведенного гидролиза поливинилацетата.

В качестве жидких гидрофобных наполнителей использовали трансформаторное (ТМ) и индустриальное (ИМ) масла. 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 превышать 95 %. Доля асфальто-смолистых веществ, содержащих в своей структуре гетероатомы и придающих молекулам углеводородов некоторую полярность, в трансформаторном масле мала и обычно не превышает 1–2 %. Компоненты индустриального масла содержат в своей структуре гораздо большее число гетероатомов [6].

В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовали водорастворимый образец Неонол АФ₉₋₁₂. Этот оксиэтилированный алкилфенол на основе тримера пропилена представляет собой техническую смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноалкилфенолов следующего состава: $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, где C_9H_{19} - алкильный радикал, присоединенный к фенолу преимущественно в пара-положении к гидроксильной группе; $n = 12$ - усредненное число молей окиси этилена, присоединенное к одному молю алкилфенолов. Другим ПАВ являлся маслорастворимый ОП-4, который представляет собой продукт взаимодействия алкифенолов с меньшим числом молекул окиси этилена. Водорастворимый ПАВ (АФ₉₋₁₂) добавляли в водный раствор ПВС при перемешивании, а ПАВ (ОП-4) вводили в масло [7].

Определение межфазного натяжения растворов ПВС разной концентрации, а также минеральных масел и растворов ПАВ проводили на сталагмометре конструкции УФНИИ. При исследовании свойств водных растворов ПВС была использована методика Ребиндера – Венстрема [8]. Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца (метод дю-Нуи). Измерения вязкости индивидуальных жидкостей и их смесей проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2» в широком диапазоне скоростей сдвига.

Для получения криогелей водные растворы ПВС различной концентрации заливали в цилиндрические металлические ячейки и замораживали при температуре – 20 °С в течение 20

часов. Затем твердые ледяные образцы размораживали в течение 4 часов при комнатной температуре 20 °С со скоростью 0.15 °С/мин. После цикла замораживания - оттаивания получали упругие криогели.

Для формирования наполненных криогелей в исходные растворы ПВС разной концентрации небольшими порциями при перемешивании вводили заданные количества гидрофобного жидкого наполнителя (масла) и получали эмульсии. Полученные многокомпонентные системы переносили в ячейки, проводили цикл замораживания - размораживания и получали маслonaполненные криогели. Затем сформированным эластичным образцам криогелей задавали деформацию (γ) и измеряли упругое напряжение (P), возникающее в материале [9]. Далее по формуле Гука $P = G \cdot \gamma$ рассчитывали модуль упругости (G).

Температуру плавления криогелей определяли методом «падающего шарика», описанном в работе [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 °С и увеличивали температуру с шагом в 1 °С. Образцы выдерживали при каждой температуре не менее 15 минут. За точку плавления принимали температуру $T_{пл.}$, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно сосуда.

Коэффициент теплопроводности криогелей определяли с помощью установки, состоящей из двух стальных коаксиальных цилиндров, в зазоре между которыми находилась исследуемая среда [10].

Степень гидрофобизации наполненных и ненаполненных маслом криогелей оценивали по изменению смачиваемости поверхности криогеля методом компьютерного видеосканирования с помощью микроскопа Axiostar (фирмы KarlZeis, Германия). На поверхности криогелей наносили капли нефти или воды, регистрировали через микроскоп видеоклипы поведения капель. С помощью компьютерной программы обработки изображения определяли площадь, которую занимает капля воды или нефти в начальный момент времени и через 200 секунд.

Результаты и их обсуждение

Агрегативно-седиментационная устойчивость систем раствор ПВС – масло

Вследствие большой продолжительности цикла замораживания жидких сред при формировании упругих криогелей, в том числе и содержащих масло, необходимо получать стабильные исходные эмульсии. Поэтому после диспергирования определяли агрегативную устойчивость эмульсий, полученных на основе водных раствора ПВС разной концентрации и с различным содержанием масел (ТМ и ИМ). Иллюстрация зависимости устойчивости эмульсий с различным содержанием ТМ от состава

дисперсионной среды (концентрации раствора полимера) представлена на рис. 1.

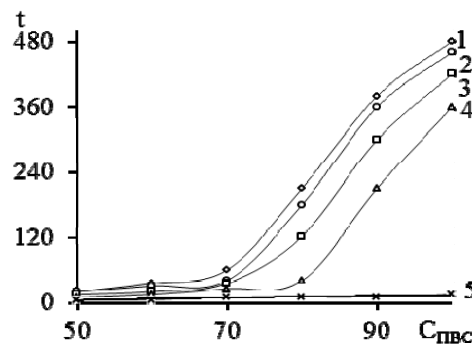


Рис. 1 – Зависимость устойчивости эмульсий (t , мин) с различным содержанием ТМ в водных растворах ПВС разных концентраций ($C_{ПВС}$, г/л). Состав дисперсионной фазы: 1 – ТМ (100 г/л); 2 – ТМ (200 г/л); 3 – ТМ (300 г/л); 4 – ТМ (400 г/л); 5 – ТМ (500 г/л)

Из рис. 1 следует, что устойчивость эмульсий возрастает с увеличением концентрации ПВС и уменьшается с ростом доли эмульгированного трансформаторного масла, компоненты которого имеют резко выраженную неполярную структуру. Аналогичная картина наблюдается и для эмульсий ИМ в водных растворах ПВС, но их устойчивость к фазовому расслоению ниже, хотя содержание полярных соединений (природных ПАВ) в них несколько больше и, следовательно, устойчивость эмульсии должна быть больше.

Это противоречие, как показали дальнейшие реологические исследования, объясняется большей вязкостью индустриального масла ($\eta \sim 0,1$ Па·с) по сравнению с вязкостью трансформаторного масла ($\eta \sim 0,02$ Па·с). Вязкие свойства являются следствием межмолекулярного взаимодействия, препятствующего не только течению, но и механическому диспергированию жидкостей. В наших экспериментах получение эмульсий из ТМ и ИМ проводили при фиксированных внешних нагрузках (одинаковом числе оборотов мешалки), поэтому вследствие более высокой вязкости индустриального масла получали при его введении в полимерный раствор крупнодисперсную эмульсию. Поскольку капельки используемых масел имеют достаточно близкие значения плотностей ($\rho_{ТМ} = 0,882$ г/см³ и $\rho_{ИМ} = 0,891$ г/см³), заметно отличающиеся от плотности водной дисперсионной среды ($\rho_{в} \sim 1$ г/см³), то они всплывают в верхние слои систем, где происходит их коалесценция. Скорость всплытия частиц возрастает с увеличением радиусов частиц (r), поэтому фазовое расслоение идет быстрее в крупнодисперсных эмульсиях, т.е. в системах с индустриальным маслом.

Поверхностные свойства систем водный раствор ПВС – масло

Для придания большей устойчивости водомасляным эмульсиям использовали образцы ПАВ разной физико-химической природы. Известно, что максимальная совместимость между

фазами наблюдается в системах с минимальной межфазной энергией [11, 12]. Результаты определения поверхностного (σ) и межфазного натяжений (δ) индивидуальных жидкостей и многокомпонентных систем приведены в таблице 1 и они свидетельствуют о том, что введение поверхностно-активных веществ в систему раствор ПВС – масло приводит к снижению межфазного натяжения.

Таблица 1 – Экспериментальные результаты определения поверхностного и межфазного натяжения при 20 °С

№	Состав, г/л	Плотность, г/см ³	Поверхностное натяжение, мН/м	Межфазное натяжение, мН/м
1	H ₂ O	1,000	72,7	-
2	ТМ	0,882	31,2	-
3	ИМ	0,891	32,3	-
4	Водный раствор ПВС (50)	1,006	57,0	-
5	Водный раствор ПВС (100)	1,013	56,5	-
6	Водный раствор АФ ₉₋₁₂ (10)	1,000	34,8	-
7	Раствор ПВС (50) и АФ ₉₋₁₂ (10)	1,014	33,6	-
8	Раствор ПВС (100) и АФ ₉₋₁₂ (10)	1,030	33,1	-
9	ТМ/H ₂ O	-	-	41,3
10	ТМ/водный раствор АФ ₉₋₁₂ (10)	-	-	3,4
11	ТМ/водный раствор ПВС (100)	-	-	25,7
12	ТМ/раствор ПВС (100) и АФ ₉₋₁₂ (10)	-	-	0,4
13	ИМ/H ₂ O	-	-	40,5
14	ИМ/водный раствор АФ ₉₋₁₂ (10)	-	-	2,7
15	ИМ/водный раствор ПВС (100)	-	-	23,4
16	ИМ/раствор ПВС (100) и АФ ₉₋₁₂ (10)	-	-	0,6
17	Раствор ОП-4 (10) в ТМ	0,882	31,5	-
18	Раствор ОП-4 (10) в ИМ	0,891	32,2	-
19	ОП-4 (10) в ТМ/раствор ПВС (100)	-	-	25,2
20	ОП-4 (10) в ИМ/раствор ПВС (100)	-	-	24,1

С практической (экономической) точки зрения для получения криогелей целесообразно использовать полимер в минимальных количествах, т.е. формировать их из растворов с концентрацией ПВС ~ 50 г/л (5 %), ниже которой у полимера с приведенными выше молекулярными характеристиками криоструктурирование не наблюдается [8]. Но при такой малой концентрации полимерного раствора образуются малоустойчивые эмульсии, как с трансформаторным, так и с индустриальным маслом, время существования

которых не превышает ~ 20 мин. Столь малый интервал времени не достаточен для проведения стадии замораживания эмульсии. Поэтому для увеличения агрегативной устойчивости в системы вводили либо водорастворимый, либо маслорастворимый ПАВ в концентрации 10 г/л. Водорастворимый ПАВ (АФ₉₋₁₂) при перемешивании добавляли в водный раствор ПВС, а маслорастворимый ПАВ (ОП-4) в масло, получали эмульсии и регистрировали их устойчивость (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что наиболее устойчивая эмульсия трансформаторного масла в растворе ПВС (50 г/л) образуется в присутствии водорастворимого ПАВ (АФ₉₋₁₂), добавленного в количестве 10 г/л (~1%). Поэтому в последующих экспериментах для получения эмульсии из систем ПВС-ТМ использовали этот ПАВ.

При исследовании устойчивости эмульсий с различным содержанием индустриального масла (100 – 500 г/л) в растворе ПВС (50 г/л) установили, что время их расслоения значительно меньше времени расслоения эмульсий трансформаторного масла как в присутствии АФ₉₋₁₂, так и при введении ОП-4 и не превышает ~ 40 минут.

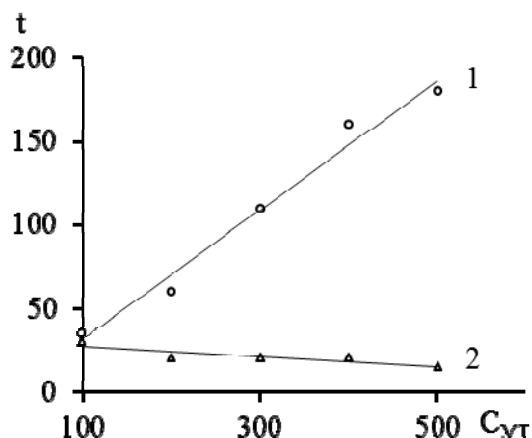


Рис. 2 – Зависимость устойчивости эмульсий t (мин), полученных из водного раствора ПВС (50 г/л) и различных ПАВ, от содержания трансформаторного масла и различных ПАВ: 1 – АФ₉₋₁₂ (10 г/л); 2 – ОП-4 (10 г/л)

Исследовали реологические свойства масел и эмульсий на их основе. Динамическую вязкость растворов ПВС, масел (ТМ и ИМ) и эмульгированных систем ПВС - масло измеряли на ротационном вискозиметре в широком интервале температур при различных скоростях сдвига. Установили, что динамическая вязкость ТМ и ИМ не зависят от скорости сдвига, т.е. трансформаторное и индустриальные масла являются типичными ньютоновскими жидкостями. Вязкости эмульсий ТМ и ИМ, также как и вязкость дисперсионной среды (раствора ПВС) уменьшается с увеличением скорости сдвига, т.е. для этих систем характерно неньютоновское поведение.

Упругие и теплофизические свойства маслонаполненных криогелей

Введение масел ТМ и ИМ в полимерную матрицу криогеля способствует увеличению модуля упругости (табл. 2). Криогели, содержащие в полимерной матрице трансформаторное масло, более упруги, чем криогели с индустриальным маслом. Это связано с тем, что эмульсии на основе ПВС и ТМ более устойчивы в течение интервала времени, требующегося для замораживания образца и формирования криогеля.

Часто при эксплуатации изделий из криогелей технологически важными являются их теплоизоляционные свойства и термостойкость. Результаты определения коэффициентов теплопроводности и температур плавления маслонаполненных криогелей представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Упругие и теплофизические свойства жидких систем и полученных из них криогелей

Состав, г/л	Коэффициент теплопроводности, Вт/(К·м)		Модуль упругости, кПа	Температура плавления криогеля, °С
	раствор	криогель		
Вода	0,620	-	-	0
ПВС – 50; вода – 950	0,421	0,342	16,2	70
ПВС – 100; вода – 900	0,364	0,330	65,4	70
ПВС 100, ТМ 300, вода – 600	0,340	0,215	117,2	65
ПВС 100, ИМ 300, вода – 600	0,345	0,234	100,8	65

Из табл. 2 следует, что перевод полимерных растворов из вязкотекучего состояния в криогели понижает коэффициент теплопроводности, а введение в структуру криогелей масел (ТМ и ИМ) способствует дальнейшему уменьшению коэффициента теплопроводности и температуры плавления. Это объясняется тем, что коэффициент теплопроводности масел (ТМ и ИМ) равен ~ 0,150 Вт/(К·м), то есть почти в 4 раза меньше коэффициента теплопроводности воды, поэтому присутствие масла в структуре криогеля способствует уменьшению его коэффициента теплопроводности.

Гидрофобные свойства маслонаполненных криогелей

Кроме механических и теплофизических свойств маслонаполненных криогелей, другой важной характеристикой является способность полимерной матрицы удерживать во внутреннем объеме включенное масло. Для полимерных тел с пластификатором характерной особенностью является их склонность к «выпотеванию» масла, т.е. к выходу его из объема криогеля на поверхность. Следствием этого процесса является изменение смачиваемости поверхности криогеля водой и углеводородными жидкостями.

Исследуя степень гидрофобизации наполненных и ненаполненных маслом криогелей, установили, что на всех образцах независимо от содержания в них масла практически отсутствует изменение площади капель воды во времени, т.е. поверхности индифферентны к воде. Увеличение содержания масла в криогеле приводит к возрастающей гидрофобизации поверхности и вследствие этого всё большему растеканию капель нефти по поверхности образцов, что свидетельствует о частичном «выпотевании» пластификатора

Графической иллюстрацией происходящих процессов является рисунок 3, на котором отражены закономерности смачивания водой и нефтью поверхностей криогелей, содержащих различное количество трансформаторного и индустриального масел.

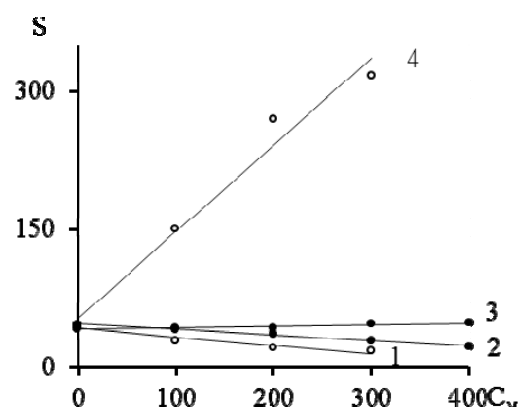


Рис. 3. – Зависимость площади (S , мм²) капель воды (1, 2) и нефти (3, 4) на поверхности криогеля от содержания (C_m , г/л) в них трансформаторного (1, 4) и индустриального (2, 3) масел

Из рис. 3 видно, что присутствие в криогеле трансформаторного масла, содержащего малополярные компоненты, плохо удерживаемые полимерной матрицей, приводит к большей гидрофобизации поверхности, что сопровождается ухудшением смачиваемости водой и повышением сродства к нефти. Присутствие же в индустриальном масле значительной доли природных ПАВ способствует лучшему удерживанию дисперсной фазы (масла) в матрице криогеля. Поэтому гидрофобизация его поверхности выражена не столь отчетливо и разница в площадях растекания воды и нефти невелика.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности формирования маслонаполненных криогелей. Присутствие масел, которые достаточно прочно удерживаются в полимерной матрице, способствует образованию упругих криогелей с ярко выраженными гидрофобными свойствами. Такие водоотталкивающие свойства материалов найдут

практическое применение в технологиях блокирования нежелательной фильтрации воды через промытые зоны гидротехнических сооружений.

Литература

1. В.И. Лозинский *Успехи химии*, **67**, 7, 641-655, (1998).
2. В.И. Лозинский *Успехи химии*, **71**, 6, 559-584, (2002).
3. Пат. РФ 2326908 (2006).
4. Е.А. Подорожко, Т.В. Воронцова, В.И. Лозинский, *Коллоидный журнал*, **74**, 1, 115-126, (2012).
5. Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, С.Н. Долгих *Гидротехника*, 3, 56-60, (2010).
6. Л.П. Казакова, С.Э. Крейн, *Физико-химические основы производства нефтяных масел*. Химия, Москва, 1978. 320 с.
7. Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, *Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ*. Наука, Новосибирск, 1995. 195 с.
8. Г.А. Бабалян, И.И. Кравченко, И.Л. Мархасин, Г.В. Рудаков, *Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов*. Гостоптехиздат, Москва, 1962. 284 с.
9. Л.К. Алтунина, В.Н. Манжай, М.С. Фуфаева, *Журнал прикладной химии*, **79**, 10, 1689-1691, (2006).
10. С.С. Кутателадзе, *Справочник по теплопередаче*. Химия, Москва, 1959. 416 с.
11. Ю.Г. Фролов, А.С. Городской *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии*. Химия, Москва, 1986. 216 с.
12. Д.А. Фридрихсберг, *Курс коллоидной химии*. Химия, Ленинград, 1984. 368 с.

© **В. Н. Манжай** – д-р хим. наук, профессор Томского политехнического университета, с. н. с. Института химии нефти СО РАН, г. Томск, mang@ipc.tsc.ru; **М. С. Фуфаева** – канд. хим. наук, мл. н. с. Института химии нефти СО РАН, г. Томск, maria81@ipc.tsc.ru; **В. Г. Бондалетов** – канд. хим. наук, доцент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bondaletovVG@mail.ru; **Р. Я. Дебердеев** – д-р техн. наук, гл. науч. сотр., профессор КНИТУ, deberdeev@kstu.ru.

© **V. N. Manzhai** – Doctor. chemical. Professor of Tomsk Polytechnic University, a senior researcher at the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, mang@ipc.tsc.ru; **M. S. Fufaeva** – PhD. chemical. Science, Research Associate of the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, maria81@ipc.tsc.ru; **V. G. Bondaletov** – PhD. chemical. Associate Professor, Department of technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, bondaletovVG@mail.ru; **R. Y. Deberdeev** – Dr. Sci. Sciences, Ch. scientific. et al., professor of KNRTU, deberdeev@kstu.ru.