

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И АСФАЛЬТЕНОВ

© **В. Я. Игнатенко, С. В. Антонов***, А. В. Костюк, Н. М. Смирнова,
В. В. Макарова, С. О. Ильин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

* E-mail: antonov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2019 г.

После доработки 12 ноября 2019 г.

Принята к публикации 13 ноября 2019 г.

Композиты на основе полистирола и асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти, получали смешением в расплаве. Содержание асфальтенов в композитах варьировали в пределах от 5 до 30 мас%. Показана частичная растворимость асфальтенов в полистироле. Нерастворенная часть асфальтенов образует в матрице полистирола агрегаты размером до десятков микрометров, что приводит к снижению прочности при разрыве по сравнению с ненаполненным полимером. Асфальтены также выступают в роли пластификатора для полистирола, понижая его температуру стеклования.

Ключевые слова: композит; асфальтены; полистирол; совместимость; температура стеклования; прочность

DOI: 10.1134/S004446181913005X

Введение наполнителей продолжает оставаться одним из основных методов совершенствования свойств полимерных материалов [1]. Последние десятилетия отмечены появлением многочисленных работ, направленных на создание так называемых нанокомпозитов — систем, в которых наполнителями являются частицы субмикрометрового размера [2]. В качестве наполнителей для нанокомпозитов наибольшее распространение получили кремнезем, алюмосиликатные наполнители, углеродные материалы (нанотрубки, наноалмазы, графен). Исчисляющаяся сотнями м²/г удельная поверхность таких наполнителей приводит во многих случаях к выраженной агрегации их частиц при введении в полимерную матрицу. В результате истинная дисперсность таких наполнителей в композитах далека от субмикрометровой, а потенциал свойств нанокомпозитов остается нереализованным. Для предотвращения агрегации наполнителей и улучшения их совмещения с полимерной матрицей часто осуществляют модификацию их поверхности [3–5].

В последние годы возник интерес к использованию асфальтенов, входящих в состав тяжелой нефти, обуславливающих ее высокую вязкость [6, 7] и

остающихся после ее деасфальтизации, в качестве наполнителей для полимерных композитов [8–16]. Макромолекулы асфальтенов состоят из полициклического ядра в обрамлении более или менее длинных цепей преимущественно алифатической природы. Это позволяет рассчитывать на улучшенную совместимость таких макромолекул или их агрегатов с малополярными полимерами. В литературе описаны композиты асфальтенов с полиэтиленом низкого давления, полипропиленом, полистиролом и полиметилметакрилатом.

В работах [8, 10] асфальтены в количестве до 15 мас% вводили в полиэтилен низкого давления и полипропилен соответственно путем смешения в расплаве. Было обнаружено, что асфальтены мало влияли на прочность при разрыве этих полимеров. Также введение асфальтенов практически не оказывало влияния на температуру плавления кристаллической фазы, хотя степень кристалличности демонстрировала тенденцию к небольшому снижению при увеличении содержания асфальтенов. Было отмечено повышение термостабильности композитов по сравнению с ненаполненными полимерами. Авторы предположили, что молекулы асфальтенов,

содержащие полиароматическое ядро, способны выступать в качестве ловушек свободных радикалов, замедляя тем самым термоокислительную деструкцию.

Композиты с полистиролом и полиметилметакрилатом, описанные в работах [12, 14] соответственно, получали смешением асфальтенов с мономером с последующей полимеризацией. Количество вводимых асфальтенов было весьма низким и не превышало 0.3 мас%. Как и в предыдущих примерах, отмечалось повышение термостабильности полимеров после введения асфальтенов. К сожалению, данных о влиянии асфальтенов на механические свойства полимеров не было представлено.

Целью настоящей работы было исследование получаемых прямым смешением в расплаве композитов полистирол–асфальтены с высокими степенями наполнения (до 30 мас%).

Экспериментальная часть

В работе был использован аморфный полистирол марки 158K (BASF) со средневесовой молекулярной массой $3.8 \cdot 10^5$ и индексом полидисперсности 2.07 (по данным гелепроникающей хроматографии).

Асфальтены выделяли из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения (Татарстан, Россия), используя в качестве осадителя гексаметилдисилоксан при объемном соотношении осадителя и нефти 15:1. Методика выделения асфальтенов подробно описана ранее [17, 18].

Смешение компонентов проводили в двухроторном лабораторном смесителе закрытого типа HAAKE Polydrive (Германия) с использованием сигмовидных роторов при 220°C в течение 20 мин. Таким образом были приготовлены композиты, содержащие 5, 10, 20 и 30 мас% асфальтенов.

Изготовление пленок полистирола и композитов на его основе для дальнейшего тестирования осуществляли с использованием лабораторного ламинатора HLCL-1000 (Cheminstruments, США) также при 220°C. Толщина формуемых пленок составляла от 200 до 500 мкм.

Совместимость асфальтенов с полимерной матрицей исследовали лазерной микроинтерферометрией, приводя в контакт в клиновидном зазоре оптической ячейки пленки асфальтенов и полистирола. В результате взаимодиффузии компонентов в диффузионной зоне происходит изменение коэффициента преломления, что приводит к изгибанию интерференционных полос, наблюдаемых в клиновидном зазоре. Получаемые интерференци-

онные картины могут быть использованы для построения фазовых диаграмм бинарных систем и определения коэффициентов диффузии компонентов [19, 20].

Морфологию композитов оценивали по микрофотографиям, полученным оптической микроскопией с использованием микроскопа МБИ-1 в белом свете. Анализ морфологии композитных образцов был выполнен с помощью обработки микрофотографий в программном комплексе ImageJ; в результате было определено распределение частиц дисперсной фазы по размерам. Кроме того, поверхность образцов, подвергшихся разрушению в среде жидкого азота и покрытых золотом (толщиной ~5 нм), была исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) ТМ-3030Plus (Hitachi, Япония).

Реологические свойства расплавов композитов изучали на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, США) при 220°C с использованием рабочего узла конус–плоскость (диаметр конуса 25 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 2°) в следующих режимах деформирования: 1) получение зависимости вязкости образцов η от напряжения сдвига σ посредством ступенчатого повышения скорости сдвига от 0.01 до 100 с⁻¹, 2) измерение зависимостей модуля упругости G' и модуля потерь G'' от угловой частоты ω при ее варьировании от 0.0628 до 628 с⁻¹.

Для оценки влияния асфальтенов на температуру стеклования использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Исследования проводили на приборе MDSC 2920 (TA Instruments) в атмосфере аргона при скорости повышения температуры 10 град·мин⁻¹. Температуру стеклования оценивали также методом динамического механического анализа (ДМА) по положению максимума температурной зависимости тангенса угла механических потерь с использованием реометра DHR-2, оснащенного узлом плоскость–плоскость (диаметр плоскостей 8 мм, расстояние между плоскостями 1 мм). Тесты проводили при охлаждении со скоростью 2 град·мин⁻¹, частоте нагружения 1 Гц и амплитуде относительной деформации 0.1%.

Для измерения прочности и относительно удлинения при разрыве использовали образцы полистирола и композитов на его основе, вырезанные из соответствующих пленок в форме прямоугольников шириной 6–9 мм и длиной 6–7 см. Измерения проводили на разрывной машине ТТ-1100 (Cheminstruments) при комнатной температуре и скорости перемещения траверсы 3.8 см·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

При анализе морфологии и свойств композитов полистирол–асфальтены принципиальное значение имеет растворимость асфальтенов в полистироле. Оценку совместимости асфальтенов с полистиролом производили методом лазерной микроинтерферометрии.

В силу интенсивной черной окраски асфальтенов на интерферограммах системы полистирол–асфальтены (рис. 1) о прохождении взаимодиффузии компонентов можно судить только по искривлению интерференционных полос со стороны полимера, что наблюдается при температурах выше температуры размягчения полистирола (более 115°C). Разница показателей преломления асфальтенов и полистирола составляет 0.094, что соответствует формированию в зоне взаимодиффузии до 14 искривленных интерференционных полос в случае полной совместимости [20]. При достижении 250°C отклонение интерференционной полосы от оси массопереноса в точке межфазной границы не превышало расстояния между соседними интерференционными полосами. Из этого может быть сделан вывод, что при 250°C растворимость асфальтенов в полистироле не может превышать 7% ($1/14 \times 100\% \approx 7\%$).

При наполнении полимера асфальтенами до 10 мас% их частицы равномерно распределяются в матрице (рис. 2, а), а при переходе к большим степеням наполнения асфальтены собираются в агломераты (рис. 2, б). Следует также отметить окраску матрицы, что является подтверждением частичной растворимости асфальтенов в ней. Основная масса частиц асфальтенов в данной системе, содержащей 5% асфальтенов в полистироле, имеет размер от 1 до 10 мкм, хотя встречаются единичные агрегаты с

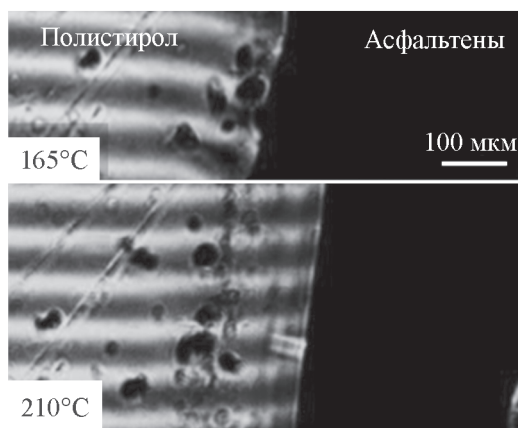


Рис. 1. Интерферограммы системы полистирол–асфальтены при 165 (а) и 210°C (б).

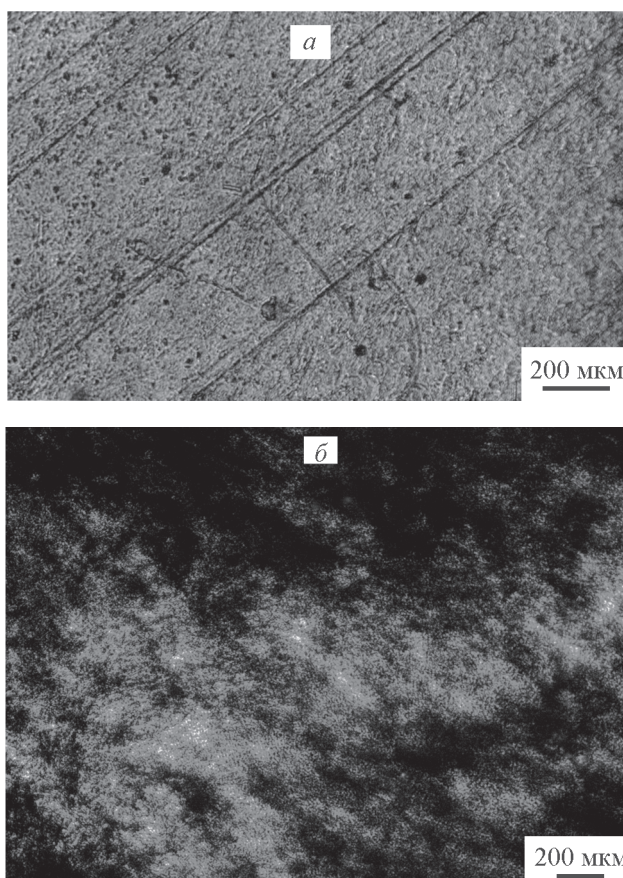


Рис. 2. Микрофотографии пленок полистирола, наполненного 5 (а) и 30% (б) асфальтенов.

размерами до 30 мкм. Распределение подчиняется логнормальному закону (рис. 3); средний размер частиц равен 4 мкм.

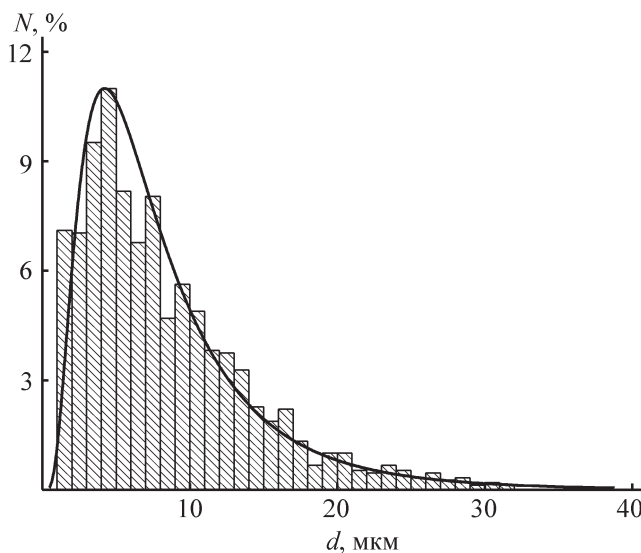


Рис. 3. Распределение частиц асфальтенов по размерам в среде полистирола (содержание асфальтенов 5 мас%).

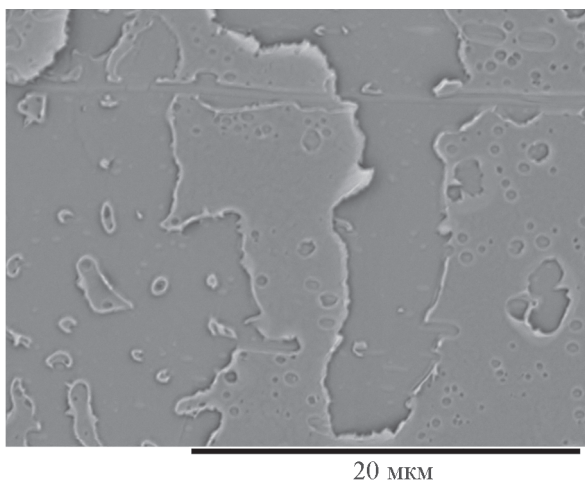


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности разрушения полистирольного композита, содержащего 10% асфальтенов.

Анализ СЭМ-изображения скола образца композита (рис. 4) вносит уточнение и демонстрирует наличие многочисленных углублений на поверхности разрушенного пластика (отсутствующих на сколе ненаполненного полистирола), имеющих округлую форму и диаметр порядка 0.1–0.7 мкм. Таким образом, часть асфальтенов диспергирована в полимерной матрице до субмикрометровых частиц и оптически невидима.

Введение асфальтенов повышает наибольшую ньютоновскую вязкость полистирола в 1.8–2.4 раза (рис. 5, а). При этом наибольший рост вязкости происходит уже при 5–10%-ном наполнении, и дальнейшее повышение содержания асфальтенов прироста вязкости не вызывает. Из этого можно заключить, что увеличение вязкости обусловлено главным образом ограниченным растворением асфальтенов в среде полимера. Интересно, что в области высоких скоростей (напряжений) сдвига вязкость композитов оказывается ниже вязкости ненаполненной полимерной матрицы. Такое поведение может быть обусловлено межфазным скольжением по границе полимер–асфальтены вследствие их невысокой адгезии [21]. Важно, что даже при высокой степени наполнения кривые течения образцов не характеризуются наличием предела текучести, что свидетельствует об отсутствии перколяции частиц асфальтенов [22, 23]. В пользу последнего также свидетельствуют частотные зависимости модулей упругости и потерь композитов, которые качественно схожи с зависимостями для полистирола (рис. 5, б): в области низких частот $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$, тогда как в случае формирования перколяционных структур можно было бы ожидать

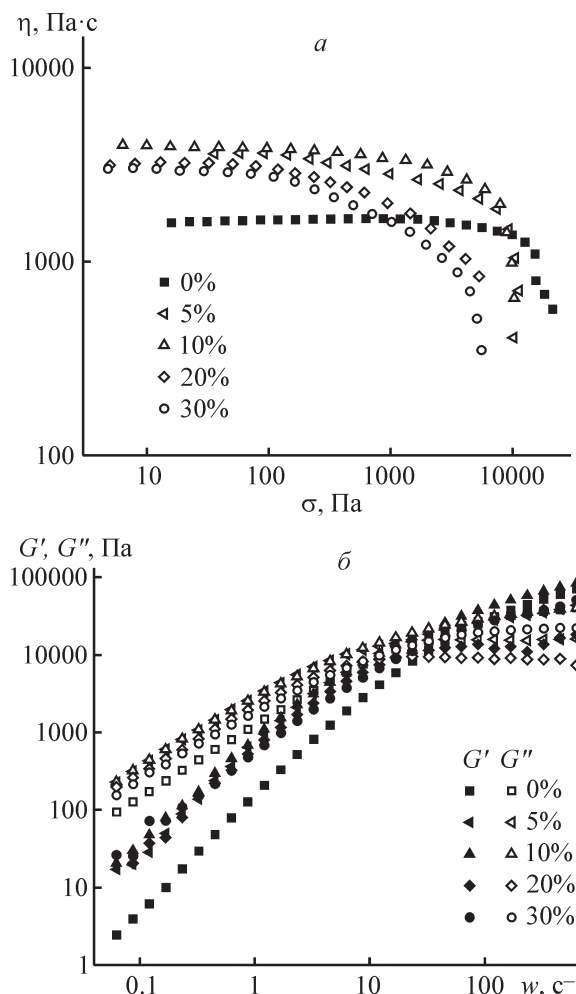


Рис. 5. Кривые течения (а) и частотные зависимости модулей упругости и потерь (б) композитов на основе полистирола.

Содержание асфальтенов указано на графике.

независимости модуля упругости от частоты деформации, по крайней мере в низкочастотной области [24]. Таким образом, наполнение полистирола даже до 30%-ного содержания асфальтенов не затрудняет его переработку, а, наоборот, облегчает ее при высоких скоростях, которые, как правило, и используют на практике.

На термограммах ДСК систем полистирол–асфальтены при повышении содержания асфальтенов заметно существенное смещение ступени стеклования в сторону меньших температур (см. таблицу, рис. 6). Понижение температуры стеклования обнаруживается и по данным ДМА как смещение максимума угла механических потерь (рис. 7).

ДМА дает несколько завышенные результаты измерения температуры стеклования по сравнению с ДСК (табл. 1), хотя общая закономерность сохра-

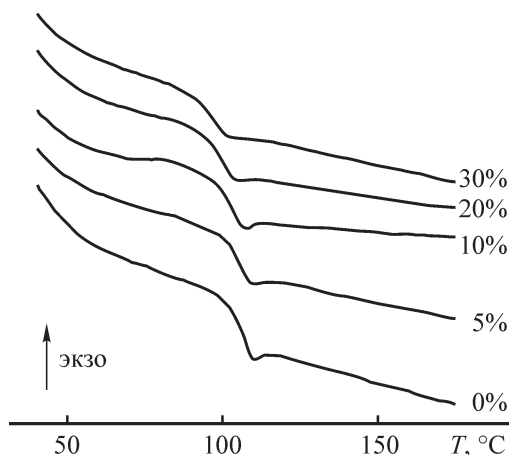


Рис. 6. Термограммы ДСК полистирола и композитов на его основе.

Содержание асфальтенов в композите указано у кривых.

няется, и результирующее понижение температуры стеклования составляет 7–10°. Таким образом, асфальтены оказывают пластифицирующее действие на полистирол.

Прочность композиций при растяжении снижается с увеличением концентрации асфальтенов (рис. 8), что, вероятно, связано как с отмеченным выше их пластифицирующим действием, так и с наличием крупных агломератов наполнителя, выступающих в роли концентраторов напряжений. При этом удлинение при разрыве не претерпевает существенных

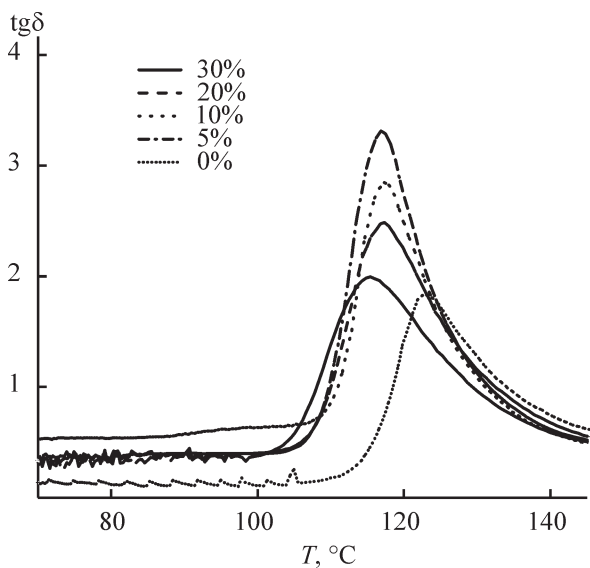


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для полистирола и композитов на его основе.

Содержание асфальтенов в композите указано на графике.

Величины температуры стеклования для полистирола и композитов на его основе по данным ДСК и ДМА

Содержание асфальтенов, мас%	Температура стеклования, °С	
	по данным ДСК	по данным ДМА
0	106.8	122.9
5	105.7	116.6
10	103.2	117.4
20	99.9	117.4
30	97.0	115.3

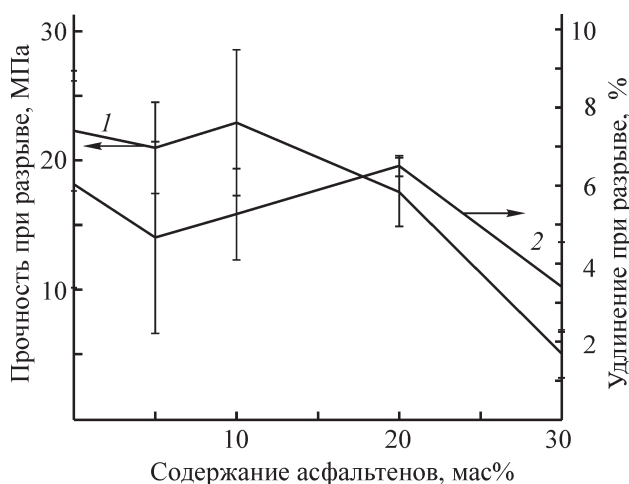


Рис. 8. Прочность (1) и удлинение при разрыве (2) для полистирола и композитов на его основе в зависимости от содержания асфальтенов в системе.

изменений по сравнению со значениями, присущими полистиролу.

Выводы

Таким образом, асфальтены частично растворимы в полистироле и оказывают на него пластифицирующее действие, заметно понижая температуру стеклования. Несмотря на частичную совместимость, смешение в расплаве не обеспечивает диспергирования всех асфальтенов до наноуровня. Основная часть асфальтенов, не растворившихся в полимерной матрице, в системе, содержащей 5% наполнителя, присутствует в виде частиц размером до 10 мкм, при этом существуют и более крупные агрегаты, достигающие 30 мкм. С повышением концентрации асфальтенов наблюдается формирование более крупных

агломератов, которые, тем не менее, не образуют перколяционные структуры и не усложняют переработку материала.

Введение асфальтенов в полистирол приводит к снижению прочности материала без существенного изменения удлинения при разрыве. Ухудшение механических свойств может быть связано с наличием неоднородностей в структуре материала, а также с пластифицирующим действием асфальтенов. Подобные композиты можно использовать для изготовления ответственных изоляционных изделий из пенополистирола и полистиролбетона для строительных нужд.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 14.613.21.0069 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61317X0069).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Игнатенко Виктория Яковлевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6131-4551>

Антонов Сергей Вячеславович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8966-7906>

Костюк Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5690-6555>

Смирнова Нина Михайловна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7864-9422>

Макарова Вероника Викторовна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3488-1630>

Ильин Сергей Олегович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-8845>

Список литературы

- [1] Particulate-Filled Polymer Composites. Second Ed. / Ed. R. N. Rothon. Smithers Rapra Publ., 2003. 544 p.
- [2] Gupta R. K., Kennel E., Kim K.-J. Polymer Nanocomposites Handbook. CRC Press, 2010, 549 p.
- [3] Tobias G., Mendoza E., Ballesteros B. Functionalization of carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanotechnology / Ed. B. Bhushan. Springer, 2012. P. 911–919.
- [4] Pavlidou S., Papaspyrides C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites // Progress Polym. Sci. 2008. V. 33. N 12. P. 1119–1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
- [5] Bagwe R. P., Hilliard L. R., Tan W. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding // Langmuir. 2006. V. 22. N 9. P. 4357–4362. <https://doi.org/10.1021/la052797j>
- [6] Ильин, С. О. Пахманова О. А., Костюк А. В., Антонов С. В. Влияние содержания асфальтенов, смол и парафинов на физико-химические свойства и показатели качества природных нефтей // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 763–765. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060235> [Ilyin S. O., Pakhmanova O. A., Kostyuk A. V., Antonov S. V. Effect of the asphaltene, resin, and wax contents on the physicochemical properties and quality parameters of crude oils // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 12. P. 1141–1143. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060160>].
- [7] Ilyin S. O., Strelets L. A. Basic fundamentals of petroleum rheology and their application for the investigation of crude oils of different natures // Energy Fuels. 2018. V. 32. N 1. P. 268–278. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03058>
- [8] Siddiqui M. N., Redhwi H. H., Younas M., Hussain S., Achilias D. S. Use of asphaltene filler to improve low-density polyethylene properties // Petrol. Sci. and Technol. 2018. V. 36. N 11. P. 756–764. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1445105>
- [9] US Pat. Appl. 2019/0002675 (publ. 2019). Asphaltene/polyethylene blend.
- [10] Siddiqui M. N. Preparation and properties of polypropylene-asphaltene composites // Polym. Composites. 2017. V. 38. N 9. P. 1957–1963. <https://doi.org/10.1002/pc.23766>
- [11] Wu H., Thakur V. K., Kessler M. R. Novel low-cost hybrid composites from asphaltene/SBS tri-block copolymer with improved thermal and mechanical properties // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. N 5. P. 2394–2403. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9548-1>
- [12] Siddiqui M. N. Studies of different properties of polystyrene-asphaltene composites // Macromol. Symp. 2015. V. 354. P. 184–190. <https://doi.org/10.1002/masy.201400133>
- [13] Pat. US 8609752 B2 (publ. 2013). Asphaltene-based polymer nano-composites.
- [14] Siddiqui M. N. Using asphaltene as filler in methyl methacrylate polymer composites // Petrol. Sci. and Technol. 2016. V. 34. N 3. P. 253–259. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1136952>
- [15] Pat. US 9856370 B2 (publ. 2018). Carbon rich polypropylene — asphaltene composites.
- [16] US Pat. Appl. 2015/019763 (publ. 2015). Free radical initiated methyl methacrylate-araban asphaltene polymer composites.
- [17] Игнатенко В. Я., Костина Ю. В., Антонов С. В., Ильин С. О. Окислительная функционализация асфальтенов тяжелой нефти // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 11. С. 1626–1632.

- <https://doi.org/10.1134/S0044461818110130>
[Ignatenko V. Ya., Kostina Yu. V., Antonov S. V., Ilyin S. O. Oxidative functionalization of asphaltenes from heavy crude oil // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 11. P. 1835–1840.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218110149>].
- [18] Ilyin S., Arinina M., Polyakova M., Bondarenko G., Konstantinov I., Kulichikhin V., Malkin A. Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. // J. Petrol. Sci. Eng. 2016. V. 147. P. 211–217.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.06.020>
- [19] Makarova V., Kulichikhin V. Application of interferometry to analysis of polymer-polymer and polymer-solvent interactions // Ed. I. Padron. Interferometry — research and applications in science and technology / Ed. I. Padron. InTech, Rijeka, 2012. P. 396–436. <https://doi.org/10.5772/35816>
- [20] Ilyin S. O., Makarova V. V., Anokhina T. S., Ignatenko V. Y., Brantseva T. V., Volkov A. V., Antonov S. V. Diffusion and phase separation at the morphology formation of cellulose membranes by regeneration from N-methylmorpholine N-oxide solutions // Cellulose. 2018. V. 25. N 4. P. 2515–2530.
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1756-9>
- [21] Ilyin S. O., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G., Shaulov A. Y., Stegno E. V., Berlin A. A., Patlazhan S. A. Rheological properties of polyethylene/metaboric acid thermoplastic blends // Rheol. Acta. 2014. V. 53. N 5–6. P. 467–475.
<https://doi.org/10.1007/s00397-014-0770-6>
- [22] Ilyin S. O., Arinina M. P., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G. Sol–gel transition and rheological properties of silica nanoparticle dispersions. // Colloid J. 2016. V. 78. N 5. P. 608–615.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X16050070>
- [23] Kostyuk A., Ignatenko V., Smirnova N., Brantseva T., Ilyin S., Antonov S. Rheology and adhesive properties of filled PIB-based pressure-sensitive adhesives. I. Rheology and shear resistance. // J. Adhes. Sci. Technol. 2015. V. 29. N 17. P. 1831–1848.
<https://doi.org/10.1080/01694243.2014.980616>
- [24] Malkin A. Y., Ilyin S. O., Arinina M. P., Kulichikhin V. G. The rheological state of suspensions in varying the surface area of nano-silica particles and molecular weight of the poly (ethylene oxide) matrix // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. N 4. P. 555–563.
<https://doi.org/10.1007/s00396-017-4046-4>
-