

ВЛИЯНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ НА СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© В. Н. Манжай¹, М. С. Фуфаева^{1,*}, В. Г. Бондалетов²

¹ Институт химии нефти СО РАН,
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

* E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Поступила в Редакцию 31 мая 2022 г.
После доработки 25 декабря 2023 г.
Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

Изучено влияние добавок фторированных спиртов к водному раствору поливинилового спирта на реологические и физико-химические свойства упругих криокомпози́тов, полученных после цикла замораживания–оттаивания. Установлено, что модуль упругости трехкомпонентного криогеля (поливиниловый спирт–вода–1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт) в 2 раза больше, чем у двухкомпонентного криогеля (поливиниловый спирт–вода). С увеличением молекулярной массы фторированных спиртов модуль упругости криогелей возрастает с 65 до 80 кПа. Присутствие фторированных спиртов в матрице криогеля придает материалу гидрофобные свойства, а после сушки полученные образцы в отличие от криогелей без добавок не горят.

Ключевые слова: фторированные спирты; криогель; поливиниловый спирт; модуль упругости; гидрофобные свойства

DOI: 10.31857/S0044461823100031; EDN: MEWVVH

Материалы на основе фторорганических соединений применяются в различных технологических процессах, протекающих в экстремальных условиях [1, 2]. Эксплуатация таких материалов при высоких температурах может сопровождаться деструкцией фторсодержащих молекул с выделением токсических веществ, которые могут являться источником загрязнения почв и водоемов [3]. Разработка методов перевода опасных отходов в твердое агрегатное состояние для безопасного хранения, транспортировки и последующей их утилизации является актуальной задачей. Кондиционирование токсичных веществ можно проводить различными способами: упариванием, битумированием, цементированием, в том числе криоструктурированием водного раствора поливинилового спирта, содержащего загрязняющие реагенты.

Замораживание водных растворов поливинилового спирта при температуре ниже 0°C на протяжении нескольких часов и последующее их оттаивание

в области положительных температур приводит к образованию упругих криогелей, т. е. наблюдается переход двухкомпонентных растворов из жидкого агрегатного состояния в твердое состояние без использования сшивающих химических реагентов. С каждым последующим циклом криообработки упругость и прочность криогелей увеличиваются [4]. Криогели нетоксичны и экологически безопасны для окружающей среды, используются в медицине и биотехнологии [5].

Введение в исходный полимерный раствор различных веществ в качестве дисперсной фазы (минеральные и растительные масла, нефтеполимерные смолы, сажа) и формирование криогелей из суспензий или эмульсий, в которых дисперсионной средой является водный раствор поливинилового спирта, позволяет получать криогели с регулируемыми структурно-механическими и физико-химическими свойствами [6].

Цель работы — формирование упругих полимерных криогелей, наполненных фторорганическими

соединениями, и исследование реологических, теплофизических и гидрофобных свойств трехкомпонентных систем, содержащих поливиниловый спирт, воду и фторорганическое соединение.

Экспериментальная часть

В работе использовали фторированные спирты (АО «ГалоПолимер»), физико-химические свойства которых приведены в табл. 1.

Криогели, используемые для структурирования фторированных спиртов, получали из водного раствора 5 мас% поливинилового спирта (марка 1799 М, средневязкостная молекулярная масса $M \approx 150\,000$, АО «Химреактив»). Образец полимера, полученный промышленным гидролизом поливинилацетата, содержит в своей структуре не более 1% остаточных ацетатных групп. Растворы поливинилового спирта готовили из сухого порошка полимера в расчетном объеме дистиллированной воды с последующим нагреванием до 80°C при перемешивании до образования гомогенного раствора. Дистиллированную воду получали на аквадистилляторе ДЭ-10М (ООО «Электромедоборудование»). Для формирования двухкомпонентного криогеля (поливиниловый спирт–дистиллированная вода) полимерный раствор заливали в цилиндрическую ячейку и замораживали в камере GT-7005-A7M (GOTECN) при температуре –20°C с последующим размораживанием при 20°C. После цикла замораживания–оттаивания получили упругий (каучукоподобный) и нетоксичный криогель.

Фторированные спирты высокой молекулярной массы (1,1,5-тригидрооктафторамиловый спирт и 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт) практически не растворяются в воде, поэтому для приготовления устойчивых эмульсий необходимо использовать поверхностно-активные вещества. Для стабилизации эмульсии фторорганических компонентов в водном

растворе поливинилового спирта применяли: водорастворимый Неонол АФ₉₋₁₂ $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$ (ПАО «Нижекамскнефтехим»), маслорастворимый ОП-4 (ООО «РусХимтрейд»), представляющий собой продукт взаимодействия алкилфенолов с окисью этилена, и водорастворимый эмульгатор алкиларилсульфонат натрия $C_nH_{2n+1}ArSO_3Na$ ДС РАС (ПАО «Нижекамскнефтехим»), с которым были получены наиболее стабильные эмульсии.

Эмульсии фторированных спиртов (1,1,3-тригидротетрафторпропиловый спирт; 1,1,5-тригидрооктафторамиловый спирт и 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт) в водном растворе поливинилового спирта при добавлении 0.1% эмульгатора готовили в течение 10 мин на диспергаторе IKA ULTRA TURRAXT 18 (IKA-WERKE) при числе оборотов ротора $n = 1200 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Устойчивость эмульсий оценивали по времени нахождения во взвешенном состоянии микроскопических капель фторированного спирта (дисперсная фаза эмульсии), нерастворимых в водном растворе поливинилового спирта. За время расслаивания эмульсии принимали момент появления в мерном цилиндре слоя фторированного спирта, который образуется вследствие коалесценции и последующей седиментации микрокапель дисперсной фазы в коллоидной системе.

Динамическую вязкость двухкомпонентного раствора поливинилового спирта в воде и вязкости эмульсий (трехкомпонентные системы) определяли на ротационном вискозиметре Реотест-2 (RHEOTEST Medingen GmbH) в широком диапазоне скоростей сдвига.

Трехкомпонентные криогели, наполненные мелко-дисперсными каплями фторсодержащих компонентов (табл. 1), формировали способом, аналогичным способу получения криоструктуратов из двухкомпонентных растворов поливинилового спирта. Вязкотекучие трехкомпонентные эмульсии переносили в металли-

Таблица 1
Физико-химические свойства фторированных спиртов

Фторированный спирт	Молекулярная масса	Плотность, г·см ⁻³	Температура плавления, °С	Растворимость в воде, г/100 мл	Вязкость при 20°C, мПа·с
1,1,3-Тригидротетрафторпропиловый спирт	132	1.45		25.8	5.8
1,1,5-Тригидрооктафторамиловый спирт	232	1.67	–65	2.2	10.8
1,1,7-Тригидрододекафторгептиловый спирт	332	1.75	–14	0.07	51.3

ческие ячейки, проводили цикл замораживания–оттаивания и получали упругие образцы криогелей.

Модуль упругости образцов криогелей измеряли на лабораторной установке, в которой реализуется деформация сжатия образцов на заданную величину ($\Delta h = h_0 - h_1$), где h_0 — высота исходного образца, h_1 — высота после сжатия, подробное описание установки приведено в работе [7]. Цилиндрический образец криогеля с высотой $h_0 = 30$ мм и радиусом $r = 10$ мм размещали на центре чашки весов и обнуляли показания весов. Затем подводили микрометр перпендикулярно к центру криогеля и вращением головки микрометра быстро опускали шток на поверхность образца, сжимая его на $\Delta h = 1$ мм. Задавали относительную деформацию сжатия $\varepsilon = \Delta h/h_0$ и измеряли упругое напряжение, мгновенно возникающее в материале (σ_0 , Па):

$$\sigma_0 = mg/S,$$

где m — показание весов (кг), g — ускорение свободного падения ($\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$), $S = \pi r^2$ — площадь торцевой поверхности штока микрометра (м^2), r — радиус поверхности штока микрометра (м^2).

Затем рассчитывали условно мгновенные модули упругости криогелей (E_0 , Па):

$$E_0 = \sigma_0/\varepsilon.$$

Температуру плавления ($T_{\text{пл}}$, °C) криогелей различного состава измеряли на приборе STUART Metling Point Apparatus SMP 30 (Cole-Parmer Ltd).

Коэффициенты теплопроводности (λ) воды, растворов поливинилового спирта, эмульсий и сформированных криогелей определяли на лабораторной установке, состоящей из двух стальных коаксиальных цилиндров. Внутренний радиус большого цилиндра составляет $r_{\text{бол}} = 43$ мм, внешний радиус малого цилиндра равен $r_{\text{мал}} = 33$ мм. Пространство между заполняли исследуемым веществом в жидком агрегатном состоянии. Для получения криогеля в межцилиндровом пространстве проводили процесс замораживания–оттаивания жидкой полимерной системы, предварительно помещенной в полость между цилиндрами. Герметичный объем внутреннего (малого) цилиндра, снабженный термометром для регистрации текущей температуры (T), во всех экспериментах заполняли постоянным объемом дистиллированной воды при фиксированной начальной температуры $T_0 = 298$ К.

Затем установку в собранном виде с жестко фиксированными между собой коаксиальными цилин-

драми помещали в ванну термостата, имеющую постоянную температуру ($T_{\text{терм}} = 323$ К). Количество тепла (Q), передаваемое от нагретой воды ($T_{\text{терм}}$) термостата к воде внутреннего цилиндра (текущая температура которой — T) за время (t), описывается уравнением Фурье:

$$Q = -\lambda(dT/dr)St, \quad (1)$$

где S — площадь поверхности стенки цилиндра (м^2).

Преобразовав уравнение (1), получили формулу для расчета коэффициента теплопроводности (λ):

$$\lambda = Q \ln(r_{\text{бол}}/r) / 2\pi L t (T_{\text{терм}} - T), \quad (2)$$

где L — высота малого цилиндра, Q — количество переданного тепла.

$$Q = (m_{\text{ст}}C_{\text{ст}} + m_{\text{в}}C_{\text{в}})\Delta T,$$

где $m_{\text{ст}}$ — массы внутреннего цилиндра (кг), $m_{\text{в}}$ — массы воды (кг), $C_{\text{ст}}$ — теплоемкости стали ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), $C_{\text{в}}$ — теплоемкости воды ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔT — изменение температуры воды во внутреннем цилиндре (К).

Степень гидрофобизации двухкомпонентных криогелей (вода–поливиниловый спирт) и криогелей, наполненных фторорганическими соединениями (табл. 1), оценивали по изменению площади смачиваемой поверхности криогеля методом компьютерного видеосканирования с помощью микроскопа Axiostar (Karl Zeis). На гладкую поверхность криогелей микропипеткой наносили каплю маловязкой нефти Стрежевского месторождения или каплю дистиллированной воды в количестве 0.01 мл. В момент касания капли с поверхностью криогеля включали секундомер и регистрировали поведения капель во времени. Отметили, что начальная площадь капли (S_0) с течением времени изменяется до величины (S). Смачиваемость поверхности жидкостью оценивали соотношением (S/S_0). С помощью разработанной нами компьютерной программы обработки изображения определяли площадь, которую занимает капля воды или нефти в начальный момент времени и через 120 с.

Обсуждение результатов

Для формирования криогелей, наполненных высокомолекулярными фторорганическими компонентами (1,1,5-тригидрооктафторамиловый спирт и 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт) в количестве 20 мас%, требуются устойчивые эмульсии, которые

не расслаиваются в течение времени, необходимого для замораживания системы. Время расслаивания исследуемых эмульсий приведено на рис. 1. При внесении в водный раствор поливинилового спирта низкомолекулярного компонента (1,1,3-тригидротетрафторпропиловый спирт) в количестве 20 мас% получили не эмульсию, а истинный трехкомпонентный раствор.

Для получения устойчивых эмульсий необходимо контролировать их реологические свойства, которые оказывают существенное влияние на характеристики конечных продуктов после проведения криоструктурирования. Введение фторированных спиртов в водный раствор поливинилового спирта сопровождается увеличением вязкости системы и заметным проявлением неньютоновских свойств у прямых эмульсий (рис. 2). Вязкие свойства являются следствием межмолекулярного взаимодействия, которые препятствуют течению жидкостей, поэтому устойчивость эмульсий возрастает с увеличением концентрации поливинилового спирта и концентрации фторированных компонентов (рис. 1).

Температура плавления образцов криогелей, содержащих 1,1,5-тригидрооктафторамиловый спирт и 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт, практически не отличается от температуры плавления двухкомпонентного криогеля ($T_{пл} \approx 70^\circ\text{C}$, табл. 2). Коэффициенты теплопроводности (λ) криогелей, со-

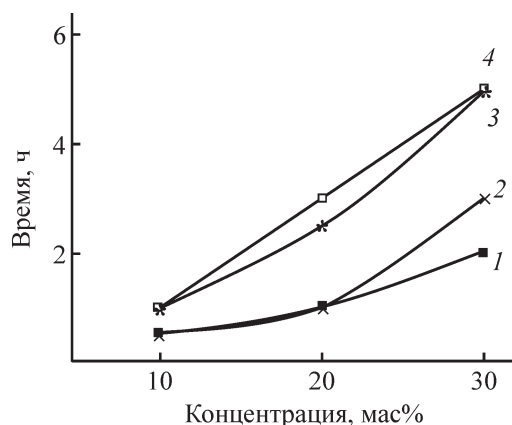


Рис. 1. Зависимость времени расслаивания эмульсии от концентрации фторорганических соединений при температуре 20°C .

Состав эмульсии: 1 — поливиниловый спирт (5 мас%) и 1,1,5-тригидрооктафторамиловый спирт, 2 — поливиниловый спирт (5 мас%) и 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт, 3 — поливиниловый спирт (10 мас%) и 1,1,5-тригидрооктафторамиловый спирт, 4 — поливиниловый спирт (10 мас%) и 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт.

держащих в своей структуре компоненты 1,1,5-тригидрооктафторамилового спирта и 1,1,7-тригидрододекафторгептилового спирта в количестве 20 мас%, составляют примерно $0.25 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и заметно ниже коэффициента теплопроводности двухкомпонентного

Таблица 2
Физико-механические и теплофизические свойства криогелей

Состав, мас%		Модуль упругости, кПа	Температура плавления, $^\circ\text{C}$
Поливиниловый спирт	5	42.0	70
Вода	95		
Поливиниловый спирт	4	32.0	60
1,1,3-Тригидротетрафторпропиловый спирт	20		
Вода	76	41.0	68
Поливиниловый спирт	4.5		
1,1,5-Тригидрооктафторамиловый спирт	10		
Вода	85.5		
Поливиниловый спирт	4	65.0	70
1,1,5-Тригидрооктафторамиловый спирт	20		
Вода	76		
Поливиниловый спирт	4.5	40.0	69
1,1,7-Тригидрододекафторгептиловый спирт	10		
Вода	85.5		
Поливиниловый спирт	4	81.0	71
1,1,7-Тригидрододекафторгептиловый спирт	20		
Вода	76		

противофильтрационных экранов гидротехнических сооружений. Применение криогелей в качестве тампонирующего материала, снижающего фильтрацию воды в пористой системе, было апробировано на плотине Иреляхского гидроузла [8].

При нахождении образцов криогелей на воздухе в течение нескольких суток при комнатной температуре происходит испарение воды из криогеля, в результате в сухих остатках остаются только нелетучие компоненты (поливиниловый спирт и фторированные спирты) (табл. 3). У образца криогеля, содержащего высокомолекулярный фторированный спирт (1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт), испарение воды протекает медленнее, чем у образца с 1,1,5-тригидрооктафторамиловым спиртом, поэтому сушить криогель требуется дольше. Сухой образец, состоящий только из поливинилового спирта, при поднесении открытого пламени хорошо горит, а сухой образец, в полимерном каркасе которого присутствует фторорганический компонент, не поддерживает горение, т. е. проявляет свойства антипиренов. Следовательно, криогели, содержащие фторорганические компоненты, можно использовать в качестве противопожарных покрытий.

Выводы

Молекулярная масса фторированных спиртов влияет на свойства получаемых криогелей на основе поливинилового спирта. С увеличением молекулярной массы фторированных спиртов и количества их в трехкомпонентной эмульсии (поливиниловый спирт–вода–фторированный спирт) вязкость и устойчивость коллоидной системы возрастают, что приводит к формированию криогеля с высокими значениями модуля упругости, а также гидрофобными и теплоизоляционными свойствами. Сухие образцы, полученные на основе криогелей (поливиниловый спирт и фторированный спирт), характеризуются негорючестью. Испарение воды из состава композитного криогеля интенсивнее протекает у образца с наименьшей молекулярной массой. Для получения качественных сухих образцов необходимы особые условия сушки (температура, продолжительность). Наличие ценных свойств полученных материалов дает возможность рекомендовать их для практического применения, а при необходимости «консервировать» фторсодержащие токсичные отходы в полимерной матрице для последующего длительного хранения или утилизации.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Манжай Владимир Николаевич, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2678-2237>
Фуфаева Мария Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4252-7786>
Бондалетов Владимир Григорьевич, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5076-6248>

Список литературы

- [1] Магомедбеков Э. П., Чижевская С. В., Поленов Г. Д., Жуков А. В., Клименко О. М., Давыдов А. В. Твердофазная конверсия обедненного тетрафторида урана в оксиды с помощью механоактивированного кварца // Хим. пром-сть сегодня. 2019. № 3. С. 30–33.
- [2] Фторполимерные материалы / Отв. ред. акад. В. М. Бузник. Томск: Изд-во науч.-техн. лит., 2017. С. 7.
- [3] Фурин Г. Г., Ильин А. А., Иванова Л. М., Бахмутов Ю. Л. Перспективы применения новых материалов на основе фторсодержащих спиртов в автомобилестроении // Химия в интересах устойчив. развития. 2005. Т. 13. № 6. С. 831–838. <https://www.elibrary.ru/>
- [4] Lozinsky V. I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // Gels. 2020. V. 6. N 3. P. 29. <https://doi.org/10.3390/gels6030029>
- [5] Du Toit J. P., Pott R. W. M. Transparent polyvinyl-alcohol cryogel as immobilisation matrix for continuous biohydrogen production by phototrophic bacteria // Biotechnol. Biofuels. 2020. V. 13. P. 105–121. <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01743-7>.
- [6] Манжай В. Н., Фуфаева М. С. Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта как способ рациональной утилизации отработанных масел // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 5.

- C. 40–43 [Manzhai V. N., Fufaeva M. S. Polyvinyl alcohol cryogels as an efficient spent-oil utilization method // Chem. Tech. Fuels Oil. 2015. V. 51. N 5. P. 487–492. <https://doi.org/10.1007/s10553-015-0629-2>].
- [7] Manzhai V. N., Fufaeva M. S., Kashlach E. S. Relaxation of mechanical stress in poly(vinyl alcohol) cryogels of different compositions // Chin. J. Polym. Sci. 2022. V. 41. N 3. P. 442–447. <https://doi.org/10.1007/s10118-022-2889-8>
- [8] Алтунина Л. К., Кувишинов В. А., Долгих С. Н. Криогели для тампонажных работ в районах распространения многолетнемерзлых пород // Гидротехника. 2010. № 3. С. 56–60.
-