

КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 677.494.742.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕТКАНЫХ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2022 г. С. Н. Малахов^{1,*}, С. Н. Чвалун¹

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

*E-mail: s.malakhov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 20.03.2022 г.

Принята к публикации 20.03.2022 г.

Изучена сорбционная способность нетканого материала, полученного электроформованием расплава полипропилена, по отношению к жидким углеводородам различных типов. Материал характеризуется средним диаметром волокон 1.5 мкм, высокой гидрофобностью и быстрым масловпитыванием. Показано, что сорбционная емкость материала возрастает с увеличением вязкости сорбируемой среды, достигая 140 г/г, а равновесная сорбционная емкость находится в диапазоне 49–65% от максимальной. За счет эффективной десорбции (остаточное содержание масла – менее 5%) возможно многократное использование материала.

DOI: 10.56304/S2782375X22030056

ВВЕДЕНИЕ

Современный мир невозможно представить без добычи и использования нефти. Топлива, смазочные масла, синтетические полимеры и т.д. – все это продукты нефтепереработки, играющие ключевую роль в деятельности человека. При этом на любом этапе работы с нефтью и нефтепродуктами (добыча, переработка, транспортировка, хранение, использование, утилизация) существует риск их утечки, что приводит к загрязнению окружающей среды, ухудшению экологической обстановки и, как следствие, негативно сказывается на здоровье населения. Важно отметить, что объемы подобных утечек могут быть чрезвычайно велики: так, в результате аварии на нефтяной платформе Deepwater Horizon в 2010 г. в Мексиканский залив попало ~680000 т сырой нефти [1]. Поэтому необходимы материалы для ликвидации последствий подобных разливов углеводородов.

Имеется ряд материалов для сорбции жидких углеводородов с поверхности воды. Данные сорбенты можно разделить на три условные группы [2]: неорганические (вермикулит, перлит, диатомит и ряд других минералов, а также волокна неорганической природы), органические природного происхождения (например, древесные и хлопковые волокна) и органические синтетического происхождения (в форме волокнистых и иных структур с высокой удельной поверхностью).

Одним из видов сорбентов, которые могут быть использованы для удаления жидких нефтепродуктов из воды, являются нетканые материалы, получаемые методом электроформования [3,

4]. Волокнистые материалы могут быть получены из разнообразных полимеров [5], однако с точки зрения массового производства более целесообразным является использование крупнотоннажных термопластичных полимеров, в первую очередь полипропилена, что обусловлено его гидрофобностью, высокой химической стойкостью, нетоксичностью и низкой стоимостью. Кроме того, полипропилен обладает низкой плотностью (менее 1 г/см³), что позволяет получаемым материалам плавать по поверхности воды, где и осуществляется сбор масляного загрязнителя (в отличие от таких крупнотоннажных полимеров, как полиамид, полистирол или поливинилхлорид, плотность которых выше плотности воды).

Целью данной работы является изучение сорбционных свойств нетканого микроволокнистого материала на основе полипропилена по отношению к жидким средам различной вязкости – как в первом цикле сорбции, так и при последующем использовании после десорбции. Отметим, что при разработке сорбционных материалов необходимо учитывать свойства сорбируемых углеводородов, в первую очередь вязкость. В то же время вязкость самой нефти может изменяться в чрезвычайно широком диапазоне (от нескольких сПа·с до сотен Па·с) в зависимости от ее типа, места добычи, содержания эмульгированной воды, температуры и т.д. [6]. В этой связи в настоящей работе в качестве модельных сорбционных сред использовано не только стандартное моторное масло, но и несколько видов топлив, а также ряд силиконовых масел, вязкость которых различается более чем на 2 порядка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Нетканый материал получен методом электроформования расплава изотактического полипропилена (01270, показатель текучести расплава 25.6, ПАО “Уфаоргсинтез”) на лабораторной установке по методике, подробно представленной в [9]. Температура шнека экструдера – 200°C, фильеры – 340°C, прикладываемое напряжение – 135 кВ, расстояние между фильерой и приемным барабаном – 45 см, скорость подачи расплава ~1 мл/ч (рассчитана исходя из массы полученного образца и времени формования). Для регулирования вязкости и электропроводности расплава к полимеру добавляли натрий стеариновокси-льный в количестве 2 мас. %.

Микрофотографии нетканого материала получали при помощи растрового электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Phenom XL с детектором обратно рассеянных электронов в режиме низкого вакуума (60 Па) при ускоряющем напряжении 5 кВ без напыления токопроводящего покрытия. Определение диаметров волокон проводили в программе ImageJ 1.49. ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрометре Thermo Fisher Scientific Nicolet iS5 с использованием НПВО-приставки iD5 ATR в области 550–4000 см⁻¹. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на пропускание с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab (CuK_α-излучение, λ = 1.5408 Å). Краевые углы измеряли с помощью системы анализа формы капли KRUSS DSA30E, объем наносимых капель – 5 мкл.

Сорбционную емкость определяли с использованием в качестве тестовых сред следующих материалов: силиконовое масло (ООО “Пента-Юниор”), моторные и трансмиссионные масла (ПАО “Лукойл”), дизельное топливо (ПАО “Лукойл”), керосин (ГК “Ясхим”). Образец нетканого материала размером 4 × 4 см взвешивали, помещали на 15 мин в стакан, содержащий 400 мл сорбируемой среды, после чего быстро извлекали, взвешивали для определения максимальной сорбционной емкости, выдерживали в течение 5 мин для стекания несорбированного масла и еще раз взвешивали для определения равновесной сорбционной емкости. Для регенерации материал помещали в фильтр Шотта, после чего с использованием водоструйного насоса в течение 2 мин удаляли сорбированное масло, а затем взвешивали для определения остаточного содержания масла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нетканый материал, получаемый в процессе электроформования, представляет собой нетканое полотно с волокнами хаотичной укладки (рис. 1а). Средний диаметр волокон в образце со-

ставил 1.5 мкм, при этом наблюдается широкое распределение волокон по диаметру (рис. 1б) – минимальный диаметр составил менее 500 нм, максимальный – 4.6 мкм. За счет изменения температуры процесса и доли вводимого стеарата натрия возможно гибкое регулирование среднего диаметра волокон в широких пределах (от 1 до 20 мкм) [9, 10]. Макроскопические размеры формируемых образцов определяются геометрией приемного устройства. В рамках лабораторной установки используется барабан диаметром 15 см, что позволяет получать образцы размером до 47 × 20 см, достаточные для лабораторных исследований. В случае необходимости получения больших полотен возможно увеличение размеров приемного барабана (в том числе формирование на конвейерную ленту с подложкой), что позволит изготавливать подобные материалы в заданных количествах [11].

Как видно из рис. 1в, полученные полотна демонстрируют супергидрофобные свойства (значение краевого угла смачивания водой составляет более 140°), что типично для нетканых материалов из полипропилена [12], а также быстрое маслопитывание. Данные свойства сохраняются в материалах после многократных циклов выдерживания в воде с последующим высушиванием, а также при длительном хранении (более 10 лет).

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 2а) в получаемых нетканых материалах наблюдаются все пики, характерные для исходного полипропилена, а также новая полоса поглощения при 1560 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям карбоксилат-аниона стеарата натрия. Отсутствие полос поглощения в области 1680–1750 см⁻¹, связанных с валентными колебаниями карбонильных групп, свидетельствует об отсутствии значимой термоокислительной деградации полимера [13, 14] благодаря малому времени пребывания расплава при высокой температуре в зоне фильеры.

Полипропилен – частично кристаллический полимер, который может образовывать кристаллы α- (моноклинной), β- (тригональной) и γ-формы (орторомбической), а также смектическую мезофазу. При этом термодинамически стабильными являются кристаллы α-формы с моноклинной кристаллической решеткой, которые и образуются при кристаллизации полипропилена в нормальных условиях [15], в том числе при синтезе. Это видно из большеугловой дифрактограммы исходных гранул (кривая 1 на рис. 2б), где наблюдаются четкие рефлексы (110) при 14.1°, (040) при 16.9°, (130) при 18.5°, (111) при 21.2°, (131) + (041) при 21.9°, (060) при 25.3° и (220) при 28.4° кристаллов α-формы [12]. В процессе электроформования из расплава происходит быстрое охлаждение полимерной струи, сопряженное с высоко-

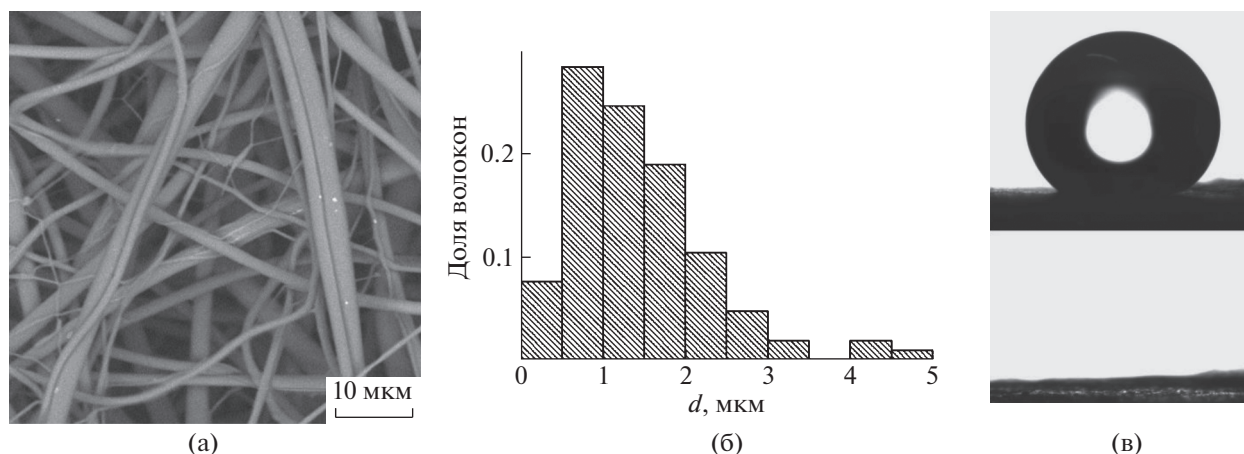


Рис. 1. Микрофотография (а) и гистограмма (б) распределения волокон по диаметру в нетканом материале; оптические изображения нетканого материала (в) после нанесения на поверхность капли воды (сверху) и масла (снизу).

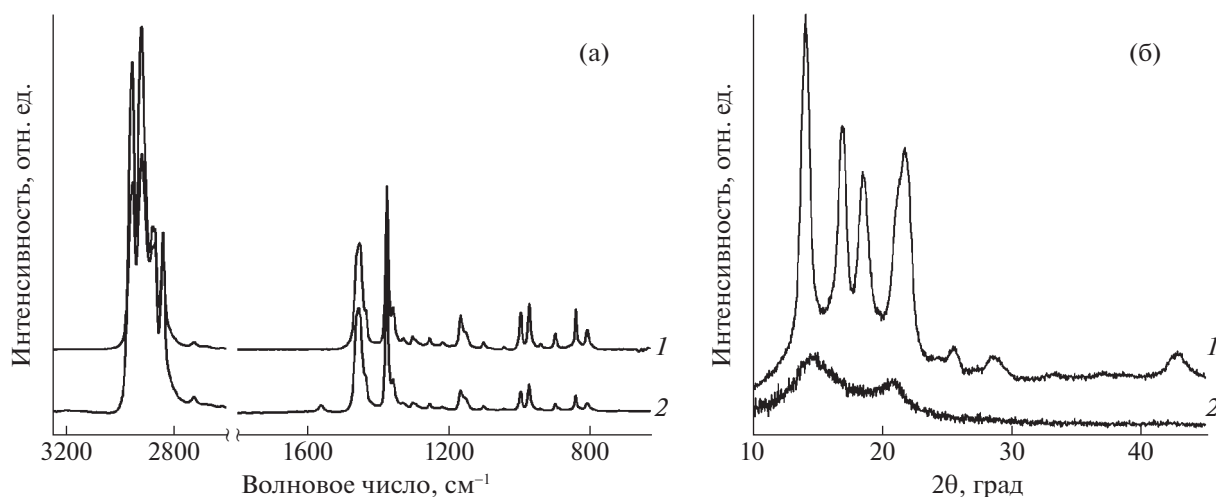


Рис. 2. ИК-спектры (а) и кривые большеуглового рентгеновского рассеяния (б) образцов: 1 – исходный полипропилен, 2 – нетканый материал.

скоростной вытяжкой в мощном электрическом поле, как следствие, в нетканых материалах присутствует лишь низкоупорядоченная мезофаза (кривая 2 на рис. 2б).

Изучение сорбционных свойств полученного нетканого материала с использованием сред различной вязкости показало (рис. 3), что с ростом вязкости сорбируемой среды сорбционная емкость материала значительно возрастает. Так, для керосина, обладающего наименьшей вязкостью, значение максимальной сорбционной емкости лишь немного превышает 40 г/г, для моторных масел находится в диапазоне 100–130 г/г, а для наиболее вязкого силиконового масла составляет 140 г/г. Равновесная сорбционная емкость полученного материала для всех типов исследованных сред находится в диапазоне 50–65%, что сопоставимо с другими неткаными сорбционными материалами [16].

Возможность регенерации и повторного использования подобных материалов чрезвычайно важна для их практического применения. Проведенные исследования показали (рис. 4), что в процессе десорбции масло удаляется из материалов практически полностью (остаточное содержание – менее 5%), при этом полотна после пяти циклов использования сохраняют ~70% своей первоначальной емкости, выходя на четвертом–пятом цикле на “плато”. Подобное снижение может быть связано со значительным увеличением плотности упаковки волокон в нетканом полотне при десорбции масла. Схожий результат (снижение сорбционной емкости при увеличении плотности упаковки волокон) был продемонстрирован при исследовании влияния отжига на сорбционные свойства нетканого материала из полилактида [8].

Кроме того, полученный материал можно использовать в качестве мембраны для разделения

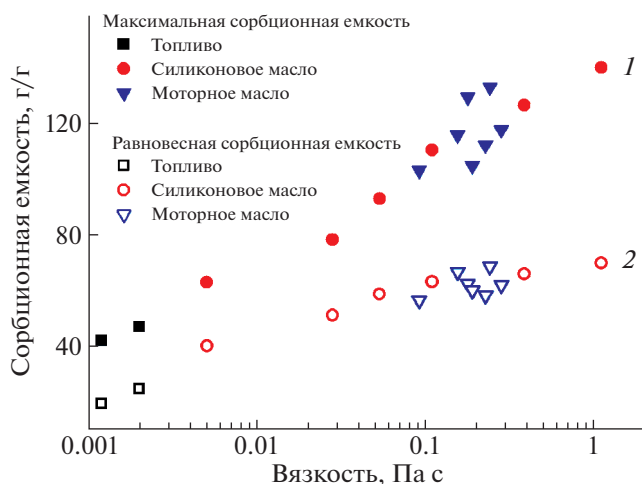


Рис. 3. Сорбционная емкость материала по отношению к различным типам сред: 1 – максимальная, 2 – равновесная.

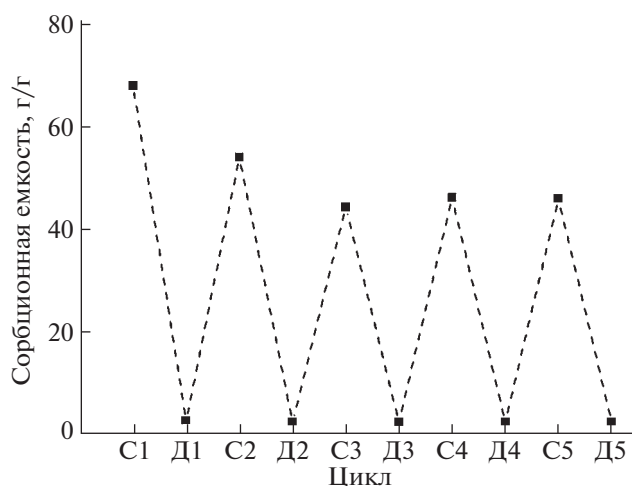


Рис. 4. Изменение сорбционной емкости материала по моторному маслу в зависимости от цикла использования.

гетерогенных смесей “вода–углеводород”. В случае, когда углеводород тяжелее воды (например, хлороформ), он быстро проходит сквозь нетканый материал под действием силы тяжести, в то время как вода им задерживается. В случае, когда углеводород легче воды, его можно удалять насосом, используя нетканый материал в качестве селективного фильтра на шланге насоса [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность получения нетканых материалов на основе полипропилена со средним диаметром волокон 1.5 мкм, сочетающих высокую гидрофобность и быстрое маслопитывание. С использованием методов большеуглового рентгеновского рассеяния и ИК-спектроскопии установлено, что при электроформовании происходит изменение надмоле-

кулярной структуры полимера, но не наблюдается его значимой деструкции. Сорбционная емкость материалов возрастает с увеличением вязкости сорбируемой среды, при этом равновесная сорбционная емкость составляет $57 \pm 8\%$ от максимальной. При повторном использовании сорбционная емкость снижается до 70% от первоначальной, что позволяет использовать материал многократно.

Таким образом, нетканые материалы на основе полипропилена, получаемые методом электроформования расплава, могут служить эффективными сорбентами жидких углеводородов различной вязкости.

Авторы выражают благодарность Н.М. Кузнецову за измерение вязкости тестовых сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (проект № 21-33-70084 мол_мос). В работе было использовано оборудование Ресурсного центра “Оптика” НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eckle P., Burgherr P., Michaux E.* // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. № 23. P. 13002.
2. *Bayat A., Aghamiri S.F., Moheb A., Vakili-Nezhaad G.R.* // Chem. Eng. Technol. 2005. V. 28. № 12. P. 1525.
3. *Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б.* // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. № 3. С. 285.
4. *Малахов С.Н., Чвалун С.Н.* // Сборник научных трудов третьего международного Косыгинского форума “Современные задачи инженерных наук”. 2021. Т. 2. С. 210.
5. *Ge J., Zhao H.Y., Zhu H.W. et al.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 47. P. 10459.
6. *Малкин А.Я., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 303.
7. *Malakhov S.N., Chvalun S.N.* // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2285. P. 040012.
8. *Малахов С.Н., Чвалун С.Н.* // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. Вып. 11. С. 1388.
9. *Малахов С.Н., Белоусов С.И., Щербина М.А. и др.* // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2016. Т. 58. № 2. С. 169.
10. *Малахов С.Н., Белоусов С.И., Орехов А.С., Чвалун С.Н.* // Химические волокна. 2018. № 1. С. 29.
11. *Weimin Y., Haoyi L.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2014. V. 64. P. 012013.
12. *Cho D., Zhou H., Cho Y. et al.* // Polymer. 2010. V. 51. № 25. P. 6005.
13. *Morent R., De Geyter N., Leys C. et al.* // Surf. Interface Anal. 2008. V. 40. № 3–4. P. 597.
14. *Rajakumar K., Sarasvathy V., Thamarai Chelvan A. et al.* // J. Polym. Environ. 2009. V. 17. № 3. P. 191.
15. *Marco C., Gomez M.A., Ellis G. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 3. P. 531.
16. *Li H., Wu W., Bubakir M.M. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 7. P. 40080.
17. *Li J., Guan P., Li M.* // New J. Chem. 2017. V. 41. № 12. P. 4862.