

УДК 662.7:662.811

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КРИОГЕЛЕЙ

© 2024 г. М. С. Фуфаева*, В. Н. Манжай**

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

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

**e-mail: mang@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Исследованы образцы криогелей на основе водных растворов поливинилового спирта разной молекулярной массы от 25×10^3 до 60×10^3 . Установлено, что с увеличением молекулярной массы полимера предел прочности сухих брикетов возрастает от 1.2 до 3.7 МПа. Полученные брикеты могут быть использованы, например, в качестве полноценного топлива для бытовых и производственных целей.

Ключевые слова: криогель, поливиниловый спирт, предел прочности, уголь, брикеты

DOI: 10.31857/S0023117724020141 EDN: OLKW RG

В настоящее время растет спрос на экологически безопасные углеродсодержащие материалы, в связи с этим перед учеными ставятся новые задачи. Для связывания углеродных мелкодисперсных веществ и получения полноценного горючего материала могут применяться криогели на основе водного раствора поливинилового спирта (ПВС). Криогели — гетерофазные макropористые полимерные материалы, образующиеся в результате криогенной обработки (т.е. замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания) водных растворов ПВС [1, 2]. Промышленно выпускают ПВС с разными характеристиками, например, молекулярная масса и степенью гидролиза. Для формирования прочных углеродсодержащих криогелей необходима информация о влиянии молекулярной массы и степени гидролиза ПВС на свойства криогелей.

Цель работы: выявить влияние молекулярной массы ПВС на физико-химические свойства углеродсодержащих материалов.

В настоящей работе мы использовали четыре образца ПВС со степенью гидролиза 99%, имеющих молекулярную массу в интервале от 25×10^3 до 60×10^3 ($M_1 = 25 \times 10^3$; $M_2 = 46 \times 10^3$; $M_3 = 54 \times 10^3$ и $M_4 = 59 \times 10^3$) и 1 образец со степенью гидролиза 88% и молекулярной массой $M_5 = 25 \times 10^3$.

Для прогнозирования физико-механических свойств криогелей необходима информация

о реологических свойствах исходных водных растворов поливинилового спирта. На рис. 1 приведены зависимости динамической вязкости (η) полимерных растворов разных молекулярных масс от скорости сдвига, полученные на ротационном вискозиметре “Реотест. 2”. Следует отметить, что растворы высокомолекулярных образцов являются типичными неньютоновскими жидкостями, вязкость которых зависит от скорости сдвига и чем больше молекулярная масса полимера, тем выше вязкость раствора. Образец со степенью гидролиза 88% обладает очень низкой вязкостью.

Для формирования упругих образцов криогелей ПВС водные растворы различных концентраций 50, 70, 80 и 100 кг/м³ заливали в металлические ячейки цилиндрической формы высотой $h_0 = 3 \times 10^{-2}$ м и диаметром $d = 3 \times 10^{-2}$ м, замораживали и выдерживали в течение 24 часов при отрицательной температуре минус 20°C. Затем размораживали образцы при комнатной температуре плюс 20°C.

После цикла замораживания—оттаивания раствора ПВС со степенью гидролиза 88% криогель не получился. Для получения криогелей должно быть минимальное количество в полимере остаточных ацетатных групп (не более 2%). В образующихся криогелях связи между полимерными цепями имеют нековалентную природу. Межмолекулярные контакты в зонах

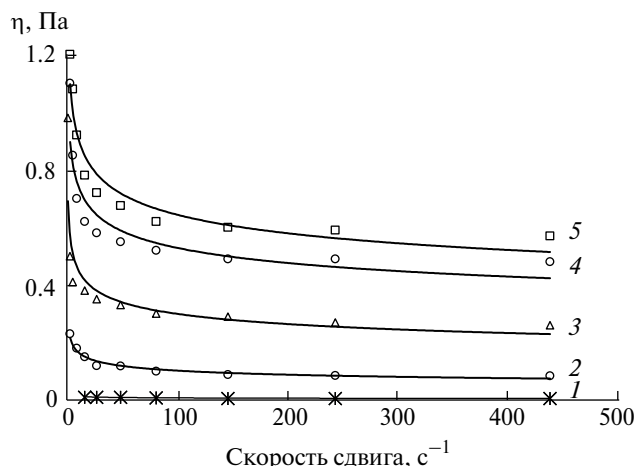


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости растворов ПВС ($C = 100 \text{ кг/м}^3$) от скорости сдвига при температуре 20°C , где молекулярная масса образцов полимеров: (1) 25 000 (степень гидролиза 88%); (2) 25 000; (3) 46 000; (4) 54 000; (5) 59 000.

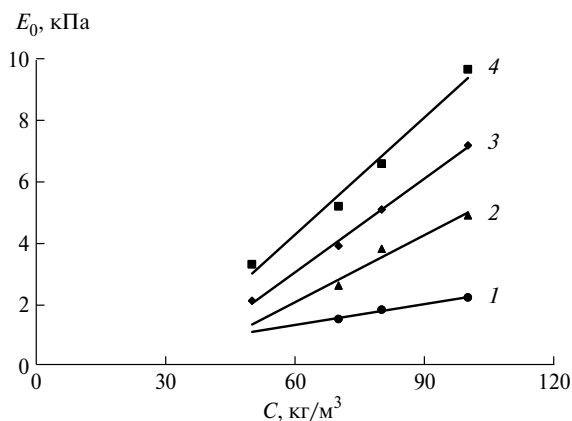


Рис. 3. Зависимость мгновенного модуля упругости криогелей, сформированных из образцов ПВС различной молекулярной массы, от концентрации полимера, при относительной деформации образцов ($\varepsilon = 0.08$).

микрорекристалличности обеспечиваются множественными водородными связями между вторичными спиртовыми группами различных цепей. У недостаточно дезацитилированных образцов ПВС объемные ацетатные группы создают стерические препятствия, которые мешают образованию комплементарных контактов [3, 4].

Упругие свойства полученных криогелей оценивали мгновенным модулем упругости (E_0 , кПа), которые определяли на лабораторной установке (рис. 1, а), в основе которого лежит реологическая модель Максвелла (рис. 1, б) [5].

Для измерения упругих свойств на лабораторной установке (рис. 2), в которой реализуется деформация сжатия образцов на заданную величину (Δh), образец криогеля, с высотой (h_0), ставили на центр чашки весов, опускали шток микрометра на поверхность образца и обнуляли показания весов. Затем с помощью компьютерной программы «Тензометр ВВК» задавали начальную деформацию сжатия 0.08 ($\varepsilon = (h_0 - h_1)/h_0$) и измеряли упругое напряжение (σ_0), мгновенно возникающее в материале. При появлении первых показаний весов автоматически начинался отсчет времени и велась запись соответствующих (убывающих) показаний весов (m_n). Затем по формуле Гука рассчитывали мгновенные модули упругости криогелей (E_0) [6]:

$$E_0 = \sigma_0 / \varepsilon. \quad (1)$$

Далее рассчитывали напряжение (σ_0), возникающее в образце при заданной величине относительной деформации (ε):

$$\sigma_0 = \frac{mg}{S}, \quad (2)$$

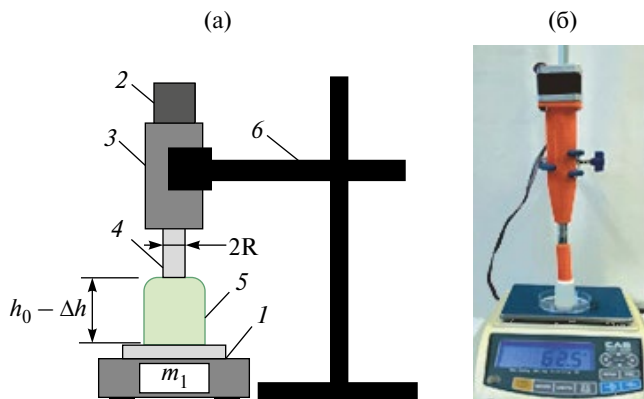


Рис. 2. Реологическая установка, сконструированная на основе модели Максвелла: (а) макет установки: (1) весы, (2) головка микрометра, (3) микрометр, (4) шток микрометра, (5) образец криогеля, (6) штатив; (б) лабораторная установка.

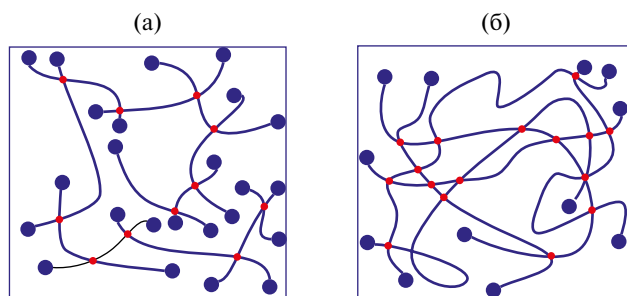


Рис. 4. Криогель: (а) микрофрагмент объема криогеля, полимерный каркас которого сформирован из низкомолекулярных образцов поливинилового спирта; (б) микрофрагмент объема криогеля, полимерный каркас которого сформирован из высокомолекулярных образцов ПВС.

ну (Δh), образец криогеля, с высотой (h_0), ставили на центр чашки весов, опускали шток микрометра на поверхность образца и обнуляли показания весов. Затем с помощью компьютерной программы «Тензометр ВВК» задавали начальную деформацию сжатия 0.08 ($\varepsilon = (h_0 - h_1)/h_0$) и измеряли упругое напряжение (σ_0), мгновенно возникающее в материале. При появлении первых показаний весов автоматически начинался отсчет времени и велась запись соответствующих (убывающих) показаний весов (m_n). Затем по формуле Гука рассчитывали мгновенные модули упругости криогелей (E_0) [6]:

Таблица 1. Прочность углеродсодержащих брикетов

Состав, кг/м ³ ММ	ПВС 10.5, уголь 980.5			
	25 × 10 ³	46 × 10 ³	54 × 10 ³	59 × 10 ³
Предел прочности на сжатие R , МПа	1.2	2.4	3.0	3.7

где m — масса; g — ускорение свободного падения, $S = \pi r^2$ — площадь торцевой поверхности штока микрометра.

Результаты лабораторных экспериментов при относительной деформации образцов криогелей ($\epsilon = 0.08$) и температуре 20°C представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что после цикла замораживания—оттаивания из концентрированных растворов полимеров ($C = 100$ кг/м³) с наиболее высокой молекулярной массой ($M = 59 \times 10^3$) образуются самые упругие криогели с максимальным значением мгновенного модуля упругости (E_0). Криогели из образцов ПВС с малыми молекулярными массами ($M_1 = 25 \times 10^3$ и $M_2 = 46 \times 10^3$) из растворов низкой концентрации полимера ($C = 50$ кг/м³) сформировать не удалось. Исследование температуры плавления показало, что для всех образцов криогелей она составляет примерно 70°C.

Эта закономерность свидетельствует, чем длиннее полимерные цепи и чем большее число макромолекул поливинилового спирта содержится в матрице криогеля, тем больше времени требуется для приближения системы к состоянию равновесия. Этот экспериментально наблюдаемый факт объясняется тем, что у более длинных и взаимно переплетенных полимерных цепей значительно больше межмолекулярных контактов между собой, поэтому для перестройки всего полимерного каркаса криогеля требуется значительно больший интервал времени (рис. 4, б). Макромолекулы с малыми молекулярными массами и короткими полимерными цепями (рис. 4, а) формируют менее прочный полимерный каркас, у которого модуль упругости (E) имеет невысокие значения (рис. 3). В ячейках криогелей между переплетенными цепями находится множество маленьких молекул растворителя (вода), суммарная масса которых в зависимости от концентрации исходного раствора полимера составляет 95–90% от массы всего криогеля.

Мелкодисперсные частицы угля, размер которых не более 5 мм, пропитывали водными растворами ПВС с разной молекулярной массой, провели цикл замораживания—оттаивания и получили криогели. Образцы сушили при

температуре 50°C до полного испарения воды, убыль которой контролировали гравиметрическим методом. Определяли предел прочности сухих образцов с помощью универсальной испытательной машины *Devotrans GP*, при постоянной скорости движения сжимающей пластины 0.1 мм/с (табл. 1).

Как и следует ожидать, прочность брикетов зависит от молекулярной массы ПВС. С увеличением молекулярной массы полимера значения предела прочности брикетов возрастают.

ВЫВОДЫ

Установлено, что характеристики ПВС влияют на свойства криогелей. Для формирования упругих криогелей необходимо выбирать ПВС со степенью гидролиза не ниже 98%. Молекулярная масса влияет на механические свойства углеродсодержащих материалов, поэтому для формирования прочных брикетов рекомендуется выбирать ПВС с высокими значениями молекулярной массы. Топливные брикеты, полученные методом криоструктурирования, не будут представлять угрозы для окружающей среды и иметь низкую себестоимость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641. [Russian Chemical Reviews, 1998, vol. 67, no. 7, p. 651. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEN000399>].
2. Hassan C.M., Peppas N.A. // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 53. P. 37.
3. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 2. 868 с.
4. Николаев А.Ф., Орхименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
5. Малкин А.Я. Основы реологии. С-Пб: Профессия, 2018. С. 474.
6. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S. // Chinese J. Polym. Sci. 2023. V. 41. P. 442. <https://doi.org/10.1007/s10118-022-2889-8>

Effect of Characteristics of Polyvinyl Alcohol on the Physical and Chemical Properties of Carbon-Containing Cryogels

M. S. Fufaeva*, V. N. Manzhai**

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

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

***e-mail: mang@ipc.tsc.ru*

Samples of cryogels based on aqueous solutions of polyvinyl alcohol were investigated. The molecular weights of cryogel samples varied from 25×10^3 to 60×10^3 . It has been found out that the ultimate strength of dry briquettes increases from 1.2 to 3.7 MPa with an increase in the polymer molecular weight. The resulted briquettes can be used, for example, as a proper domestic or industrial fuel.

Keywords: *cryogel, polyvinyl alcohol, ultimate strength, coal, briquettes*