

УДК 54-116:547-305.2:547-304.2

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ В КИСЛОМ ГУДРОНЕ

© Елена Николаевна Федосеева

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ),
Нижний Новгород, Россия
el.nik.fedoseeva@gmail.com

Аннотация. В работе показано, что избыток органического амина, введенного в кислый гудрон для нейтрализации кислот, можно использовать для синтеза трехмерного полимерного каркаса в массе кислого гудрона. Полимерная сетка формируется в реакции свободных аминогрупп с оксирановыми кольцами эпоксидной смолы ЭД-20. Реакция происходит при смешивании исходных компонентов, не требует дополнительного нагревания и сложного оборудования. В зависимости от количества введенной смолы в результате реакции можно получить твердый или эластичный продукт, не имеющий резкого специфического запаха кислого гудрона. Термомеханические свойства структурированного кислого гудрона охарактеризованы температурами переходов из одного деформационного состояния в другое. Установлено, что полученный в синтезе композит устойчив к воздействию воды.

Ключевые слова: кислый гудрон, полимерная матрица, эпоксидная смола, амин, физико-химические свойства.

THE FORMATION OF POLYMER NETWORK IN THE ACID TAR

© E.N. Fedoseeva

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod (UNN),
Nizhniy Novgorod, Russia
el.nik.fedoseeva@gmail.com

Abstract. It is shown that the excess of organic amine introduced into acid tar to neutralize acids can be used for the synthesis of three-dimensional polymer network in the mass of acid tar. Polymer network is formed in the reaction of free amino groups with oxirane rings epoxy resin. The reaction takes place when the components are mixed, does not require additional heating and complex equipment. Depending on the amount of resin injected, the reaction can result in solid or elastic products that does not have a sharp specific smell of acid tar. Thermomechanical properties of structured acid tar are characterized by the temperatures of transition from one deformation state to another. It is established that the composite obtained in the synthesis is resistant to water action.

Keywords: acid tar, polymer network, epoxy resin, amine, physico-chemical properties.

Хранение крупнотоннажного отхода нефтехимических производств – кислого гудрона осложняется несомненной опасностью для окружающей среды, заключающейся в постоянном проникновении ряда его компонентов в воздух, почву и воды [1, 2]. Вместе с тем, кислый гудрон содержит значительное количество органических соединений и может быть использован как вторичное сырье. Наладить его переработку по единой схеме трудно по причине непостоянства состава. Мешает также повышенная кислотность, обусловленная наличием серной и органических кислот [3, 4].

В предыдущей работе [5] показано: нейтрализовать кислый гудрон можно аминами. Это технически несложный процесс, заключающийся во внесении в массу кислого гудрона необходимого количества амина при перемешивании. Процесс не требует нагрева, не сопровождается выделением газообразных соединений. Нейтрализованная масса обладает вязко-текучими свойствами, близкими к характерным для битумов. Полная нейтрализация кислот кислого гудрона достигается при избытке амина, поэтому продукт нейтрализации содержит непрореагировавшие аминогруппы. Данное обстоятельство позволяет произвести дальнейшее модифицирование свойств нейтрализованного продукта.

Целью работы стал синтез трехмерной полимерной сетки в кислом гудроне с получением композита, ограничивающего миграцию вредных компонентов в окружающую среду, а также изучение его физико-механических свойств.

Создание сшитой структуры, связывающей в своей матрице компоненты кислого гудрона, позволяет решить сразу две задачи:

- придать композиционному продукту требуемые прочностные, либо упруго-эластические свойства,
- иммобилизовать токсичные компоненты кислого гудрона для обеспечения его безопасного использования или захоронения.

Известно, что трехмерная полимерная матрица эффективно используется как для улучшения свойств битумов с получением полимер-битумных вяжущих (ПБВ) [6, 7], так и для контроля диффузии целевых компонентов во внешнюю среду [8, 9]. В нашем случае трехмерная полимерная сетка в массе кислого гудрона формируется при химическом взаимодействии неизрасходованных на нейтрализацию кислот аминогрупп полиэтиленполиамина (ПЭПА) или диэтанолamina (ДЭА) с оксиановыми кольцами смолы ЭД-20, взятой в качестве сшивающего агента.

Данная реакция выбрана, поскольку она легко протекает при комнатных температурах и не осложняется образованием низкомолекулярных веществ, что отвечает стремлению разработать нетрудоемкий способ переработки кислого гудрона. Следует также отметить, что синтезируемый полимерный каркас связывает часть компонентов кислого гудрона химическими связями.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реагенты:

- ПЭПА (ТУ 2413-646-11131395-2007) производства ЗАО «Химекс Лимитед»;
- ДЭА с $T_{пл}=27.8^{\circ}\text{C}$, плотностью при 20°C 1.0966 г/см^3 , $n_D^{20}=1.4776$;
- эпоксидная смола ЭД-20 по ГОСТ 10587-84;
- сульфокислота линейных алкилбензолов (ЛАБСК) $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, где $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21} - \text{C}_{14}\text{H}_{29}$, по ТУ 2481-015-71150986-2011 производства ООО «Ланитекс-Оптима-7»

Состав и свойства кислого гудрона, а также продуктов нейтрализации кислого гудрона аминами описаны в [5].

Приготовление образцов. К исходной смеси кислого гудрона с амином добавляли при перемешивании различные количества эпоксидной смолы ЭД-20 и выдерживали состав в течение 24 часов при комнатной температуре.

Термомеханический анализ. Для определения термомеханических характеристик образцов приготовленные составы отверждали в условиях, описанных выше, в цилиндрических формах диаметром 12 мм и высотой 9 мм. Измерения проводили на консистометре Гепплера: фиксировали глубину погружения стержня массой 170 г, действующего на образец в течение 30 с при заданной температуре с шагом в 5°C.

Определение температуры размягчения. Температуры размягчения исследуемых образцов по методу кольца и шара ($T_{\text{КиШ}}$, °C) определяли в соответствии с ГОСТ 1506–73 на автоматическом аппарате для определения температуры размягчения нефтебитумов КиШ-20.

Методика проведения экстракции. Извлечение растворимых компонентов из образцов проводили экстрагированием дистиллированной водой или спирто-бензольной смесью (спирт/бензол = 40/60 об.%). Экстрагирование проводили в аппарате Сокслета, либо при непрерывном встряхивании помещенного в бумажный патрон образца в колбе с экстрагентом с применением автоматического шейкера. В последнем случае экстрагент периодически заменяли до тех пор, пока его цвет и прозрачность не переставали изменяться.

ИК-Фурье-спектры исследуемых образцов записывали с помощью ИК-ФУРЬЕ спектрометра IRAffinity-1 (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел 4000 - 400 см⁻¹. Образцы готовили в таблетках в смеси с КВг, а также в растворе, используя в качестве растворителя спирто-бензольную смесь спирт–бензол = 60:40 об. %.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены рецептуры исходных составов, которые служили основой для введения эпоксидной смолы.

Таблица 1.

Состав исходных смесей кислого гудрона с аминами.

№	Нейтрализующий реагент	Соотношение компонентов в смеси кислый гудрон/амин		
		кислый гудрон, мас.%	амин	
			мас.%	моль/моль кислот кислого гудрона
1	ПЭПА	95.2	4.8	1.9
2		88.5	11.5	5
3		91.7	8.3	3.4
4	ДЭА	88.5	11.5	3.3

Видно, что концентрация амина в них до пяти раз превышала количество кислот в кислом гудроне. Установить содержание свободных аминогрупп по известным методикам не представлялось возможным из-за сложного состава исследуемых смесей. Вследствие этого оптимальную массу эпоксидной смолы устанавливали опытным путем, для чего на основе каждого из исходных составов 1-4 (таблица 1) готовили несколько композиций, внося разное количество смолы.

Первая серия образцов была приготовлена на основе состава 2, содержащего пятикратный по количеству молей избыток амина (таблица 2). Данное соотношение выбрано по результатам определения кислотности, как обеспечивающее полную нейтрализацию кислого гудрона.

Таблица 2.

Массовая доля (ω) смолы ЭД-20 и количество ПЭПА, приходящееся на массу смолы, в продуктах на основе исходного состава 2

№ образца	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
$\omega_{\text{ЭД-20}}$, мас.%	8.2	13.2	16.4	26.2	53.5
ПЭПА/ЭД-20, г/1г	1.46	0.85	0.66	0.37	0.24

Эксперимент показал, что для потери текучести достаточно ~9 мас.% смолы в общей массе отверждаемой смеси. Введение 15 мас.% смолы приводит к образованию твердого продукта, не имеющего характерного неприятного запаха кислого гудрона.

Способность формируемой полимерной сетки удерживать токсичные компоненты кислого гудрона контролировали убылью массы образцов при экстракции растворителями. В качестве экстрагентов были выбраны смесь этилового спирта с бензолом (40/60 об.%) и вода. Результаты экстракции для всех отвержденных составов представлены на рисунках 1-а (кривая 1) и 1-б (кривая 1). Нулевая точка каждого графика отражает действие соответствующего растворителя на исходный кислый гудрон. А именно, в спирто-бензольной смеси кислый гудрон полностью растворим. При его водной обработке происходит растворение водорастворимых составляющих – серной и сульфокислот, а также их солей, и вымывание органической части, эмульгированной сульфокислотами. Показано, что за 30 суток потеря массы кислым гудроном в воде достигает 25 %. Следует отметить, что вымывание компонентов кислого гудрона продолжается и дальше – на поверхности воды не прекращалось появление маслянистых пятен. Таким образом, убыль массы со временем могла еще возрасти.

Для отвержденных составов степень извлечения компонентов спирто-бензольной смесью (рисунок 1-б, кривая 1) падает с ростом содержания эпоксидной смолы. Однако полного отсутствия растворимости не наблюдается, а введение более 15 мас.% смолы не приводит к существенным изменениям. Как показано выше, данное количество смолы ЭД-20 обеспечивает получение твердого продукта.

Для безопасного захоронения или при использовании модифицированных кислых гудронов в качестве битумов более важна их устойчивость к действию воды. Для отвержденных продуктов вымываемость водой, как видно из рисунка 1-а, значительно сокращается уже при содержании эпоксидной смолы 8 % в общей массе продукта (состав 2-1, таблица 2). Наилучшие результаты – убыль массы менее 1 % демонстрируют составы, отвержденные шестнадцатью и более процентами смолы. Вода после экстракции данных образцов не содержит кислот ($\text{pH}=7.3-7.5\pm 0.2$) и нефтепродуктов.

Небольшая остаточная растворимость состава 2-1 возможно связана с несоответствием количества отвердителя, хорошо растворимого в воде, массе ЭД-20. Оптимальным при реакции эпоксидной смолы и амина считается соотношение ПЭПА/ЭД-20=0.1-0.14 г/г. В таблице 2 приведены расчетные соотношения смола/отвердитель для исследованных составов. Расчет проведен без учета того количества ПЭПА, которое вступило в реакцию с кислотами кислого гудрона. Тем не менее, очевидно, что соотношение количеств смолы и отвердителя в ряде случаев не соответствует оптимальному. Тогда можно предположить, что часть ПЭПА остается несвязанным в трехмерном каркасе и может при экстракции вымываться либо в исходном состоянии, либо в виде соли с кислотами кислого гудрона.

Чтобы проверить данное предположение исследовали:

1. составы с меньшим исходным содержанием ПЭПА;
2. составы, в которых кислоты кислого гудрона нейтрализованы ДЭА.

Самое низкое содержание ПЭПА характерно для образцов, приготовленных на основе исходного состава 1. Составы 3 и 4 имеют близкое молярное соотношение «кислоты кислого гудрона/амин», но отличаются природой нейтрализующего амина (ПЭПА в составе 3 и ДЭА в 4), а массовая доля ПЭПА в составе 3 ниже, чем ДЭА в 4. По массовой доле аминов совпадают составы 2 и 4. Количество сшивающих реагентов для составов 1 и 3 представлено в таблице 3.

Таблица 3.

Массовая доля (ω) смолы ЭД-20 в образце и количество ПЭПА, приходящееся на массу смолы, в продуктах на основе исходных составов 1 и 3

№ образца	1-1	1-2	1-3	3-1	3-2
$\omega_{\text{ЭД-20}}$, мас.%	10.1	14.6	26.3	13.5	27.1
ПЭПА/ЭД-20, г/г	0.42	0.28	0.13	0.53	0.22

Когда для нейтрализации кислот кислого гудрона используется ДЭА, трудно ожидать образования трехмерной полимерной сетки при непосредственном введении в нейтрализованный состав эпоксидной смолы. Полимерную матрицу в нейтрализованном моноамином кислот гудроне создавали внесением обоих сшивающих реагентов – ПЭПА и ЭД-20. Ковалентные связи между компонентами кислого гудрона и полимерной сеткой в этом случае не образуются. Отверждение проводили разными количествами смолы ЭД-20 (от 8.9 до 31.8 мас.%), отношение масс смола/ПЭПА=10/1 сохраняли. При данном соотношении ПЭПА полностью расходуется в реакции с эпоксидными группами, следовательно, теряет способность растворяться в воде.

Для всех полученных на основе составов 1, 3, 4 образцов также изучали вымываемость под действием воды и спирто-бензольной смеси (рисунок 1). Из рисунка 1 (а, б) следует, что при одинаковом количестве эпоксидной смолы убыль массы для нейтрализованных ДЭА образцов заметно выше как в воде, так и в спирто-бензольной смеси (кривые 2 на рисунках 1, 2), чем для составов с ПЭПА. Какие именно соединения экстрагируются водой, обсуждается ниже. Данный результат подтверждает предположение, что сама по себе полимерная сетка в массе кислого гудрона не обеспечивает отсутствия миграции компонентов. Химически соединить компоненты кислого гудрона с эпоксидной матрицей в единую структуру следует признать более эффективным решением.

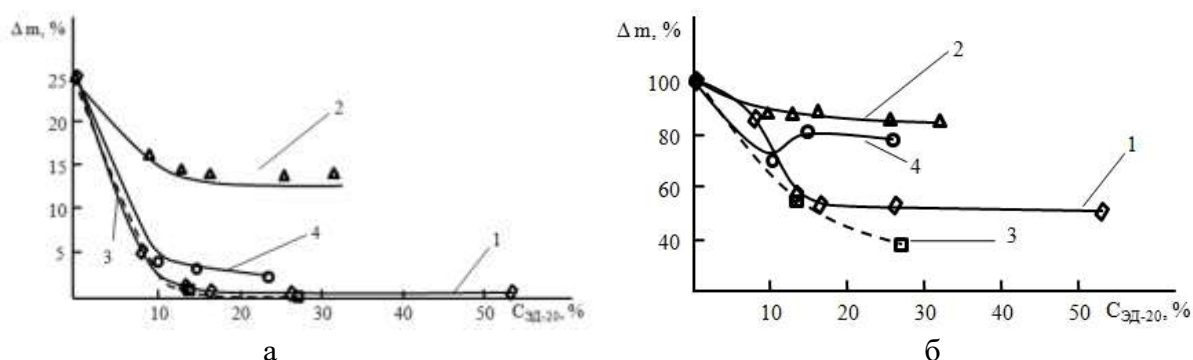


Рис. 1. Изменение массы образцов отвержденного кислого гудрона при экстрагировании дистиллированной водой(а), спирто-бензольной смесью(б) в зависимости от количества смолы ЭД-20:

- 1 – 5 моль ПЭПА/моль кислот кислого гудрона (исходный состав 2);
- 2 – 3.3 моль ДЭА/моль кислот кислого гудрона (исходный состав 4);
- 3 – 3.4 моль ПЭПА/моль кислот кислого гудрона (исходный состав 3);
- 4 – 1.9 моль ПЭПА/моль кислот кислого гудрона (исходный состав 1)

Сравнение кривых 1, 3 и 4 показывает, что при нейтрализации кислот кислого гудрона избыток ПЭПА можно ограничить количеством ~ 3 моль/моль кислот. Этого достаточно для создания полимерной сетки, обеспечивающей инертность отвержденного композита в воде. При меньших количествах ПЭПА (кривая 4) скорее всего образуется несколько более рыхлая полимерная матрица, не способная полностью иммобилизовать все составляющие.

Из рисунка 1, б также видно, что спирто-бензольная смесь частично растворяет органическую составляющую композитов, но выявленные тенденции сохраняются:

- связывание компонентов кислого гудрона в единую сетку ковалентными связями снижает растворимость (сравним кривые 2 и 1, 3, 4 рисунка 2)
- густота полимерной сетки влияет на степень извлечения органических соединений спирто-бензольной смесью (сравним кривые 1, 3 и 4 на рисунке 2). При низком, менее 2-х моль/моль кислот кислого гудрона, содержании ПЭПА вымываемость заметно выше. Оптимальным при одном и том же количестве ЭД-20 следует считать введение ~ 3.5 моль ПЭПА, как обеспечивающее наиболее низкую порядка 40 % вымываемость.

Итак, чтобы из кислого гудрона получить стабильный, не выделяющий вредных компонентов продукт, необходимо строгое соблюдение определенных соотношений реагентов. Как было показано выше, композит, полученный на основе состава 2 с избыточным количеством ПЭПА, при обработке водой теряет до 1% собственной массы. Какие именно соединения вымываются из образца, показано ИК-спектрометрически.

Спектр поглощения исходного кислого гудрона представлен кривой 1 на рисунке 2. Кривая 2 относится к нейтрализованному ПЭПА и затем отвержденному образцу. ИК-спектр аммонийных солей, образующихся в реакции нейтрализации, получен в модельном эксперименте при взаимодействии ПЭПА с ЛАБСК (кривая 3). Поскольку исследуемые составы являются многокомпонентными системами, однозначное отнесение максимумов в их спектрах затруднено. Однако, сравнивая спектры 1 и 2, мы видим, что в модифицированном кислом гудроне имеются соли органических аминов, отсутствующие в исходном. Об этом свидетельствует полоса поглощения при 2094 см^{-1} [10], обнаруживаемая в спектрах 2 и 3. ИК-спектр, аналогичный представленному кривой 3, имеет и сухой остаток, выделенный из водного экстракта после обработки отвержденного композита. Это позволяет сделать вывод, что избыточное количество амина способно вымываться водой в виде солей с кислотами кислого гудрона.

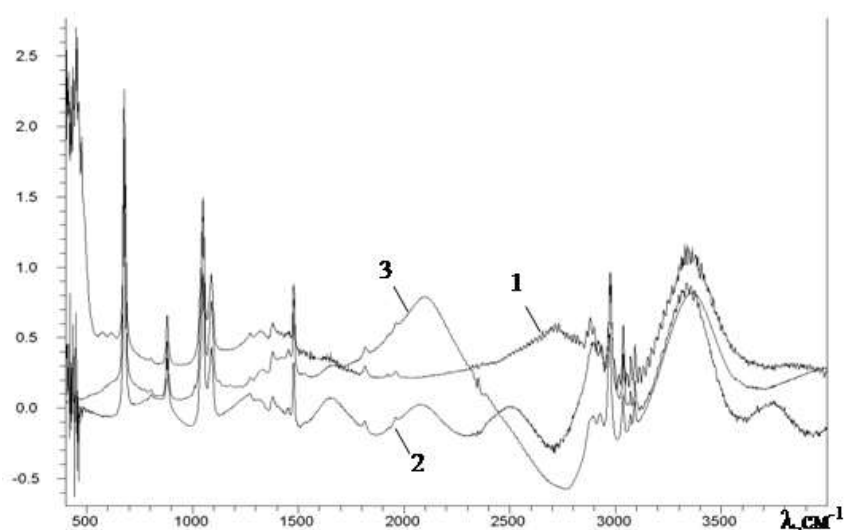


Рис. 2. ИК-спектры кислого гудрона – (1); отвержденного образца – (2); ЛАБСК, нейтрализованной ПЭПА – (3)

В случае соблюдения оптимальных соотношений реагентов на всех стадиях обработки кислого гудрона (нейтрализации и отверждения) вязко-текучий дурно-пахнущий отход превращается в нейтральный, не имеющий запаха, стабильный при хранении и сохраняющий приданную форму продукт (рисунок 3).



Рис. 3. Исходный кислый гудрон (слева), отвержденные образцы (справа)

Изменение густоты сетки матрицы позволяет менять механические свойства отвержденного композита в широком интервале с получением как твердых, так и обладающих упругими свойствами образцов. Образцы, полученные на основе исходного состава 2 с наибольшим содержанием ПЭПА, характеризовали температурой размягчения (таблица 4). Температура размягчения исходного кислого гудрона составляла 34°C.

Таблица 4.

Т_{киш} отвержденных образцов на основе исходного состава 2

№ образца	2-1	2-2	2-3
Т _{киш} , °С	41,0	80,0	136,6

Введение 8 % мас. эпоксидной смолы в нейтрализованный состав вызывает лишь небольшой рост Т_{киш}. Но дальнейшее увеличение количества ЭД-20 приводит к резкому росту температуры размягчения: при изменении массы смолы в 2 раза (с 8 до 16 % мас.) Т_{киш} возрастает более чем в 3 раза.

Низкое содержание смолы позволяет синтезировать композиты, отличающиеся упругостью. За основу был взят исходный состав 3, в который было добавлено 3.5мас.% Al₂O₃. Содержание смолы ЭД-20 в приготовленных рецептурах приведено в таблице 5. Для данных образцов определяли температурную зависимость деформации при действии фиксированной нагрузки.

Таблица 5.

Термомеханические свойства образцов на основе исходного состава 3

№ образца	Содержание ЭД-20, мас.% в смеси кислый гудрон/ПЭПА/ЭД-20	Т _{размягчения} , °С	Т _{текучести} , °С
3-3	4.6	37.5	-
3-4	3.1	37.0	-
3-5	2.3	31.7	47.0
3-6	0.38	<24.0	43.0

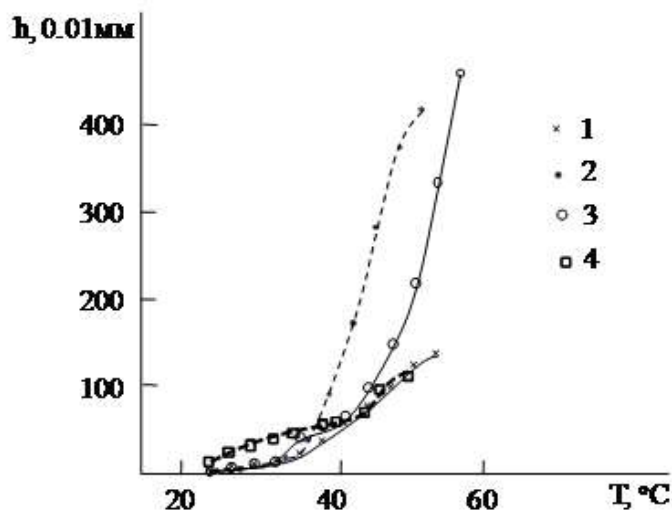


Рис. 4. Деформация h образцов 3-3 – (1); 3-4 – (2); 3-5 – (3); 3-6 – (4) при различных температурах

Термомеханические кривые, представленные на рисунке 4, позволяют определить температуры переходов синтезированных материалов из одного деформационного состояния в другое (таблица 5). Из полученных зависимостей видно, что образцы, отвержденные ~2-4.5 % мас. эпоксидной смолы, при комнатной температуре являются твердыми веществами. Температуры размягчения данных образцов невысоки и близки по значению. Для образцов 3-5 и 3-6, отличающихся более низким содержанием ЭД-20, можно выделить два перегиба, которые по аналогии с термомеханическими кривыми полимеров разделяют интервалы обратимых упруго-эластических и пластических деформаций. Таким образом, отверждение нейтрализованного кислого гудрона небольшим (~0.4-2.0 % мас.) количеством эпоксидной смолы позволяет получить материал, в некоторой степени обладающий свойствами эластомера.

Выводы

1. Введение в предварительно нейтрализованный аминами вязко-текучий кислый гудрон эпоксидной смолы ЭД-20 в количестве 8-16 % позволяет получить твердый продукт. Модифицированный введением небольшого (~0.4-2.0 % мас.) количества эпоксидной смолы кислый гудрон проявляет упруго-эластические свойства. Продукт не имеет запаха, что свидетельствует о надежном удержании летучих компонентов в твердой матрице.
2. Отверждение позволяет существенно, до 30-50%, снизить растворимость кислого гудрона в смеси бензол/спирт=60/40 об. % и придать продукту полную устойчивость по отношению к воде.
3. Удержание компонентов кислого гудрона полимерной матрицей при действии растворителей обеспечивается образованием ковалентных связей с веществами кислого гудрона.

Список литературы

1. Fedoseeva E.N. Zorin A.D., Fedoseev V.B., Samsonova L.E., Zanozina V.F. Upward transfer of fuel oil from polluted soil to a layer of clean sand // Pollution Research. - 2015. - Is. 34, № 2. - P. 247-254.

2. Kolmakov G.A., Grishin D.F., Zorin A.D., Zanozina V.F. Environmental aspect of storage of acid tars and their utilization in commercial petroleum products // *Petroleum Chemistry*. - 2007. - Vol. 47, № 6. - P. 411—422.
3. Шовкопляс Ю.А., Гликин М.А., Тарасов В.Ю. Техничко-экономический анализ высокотемпературной переработки кислых гудронов в расплавленной среде // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. - 2014. - № 2/10 (68). - С. 41—44.
4. Жебряков Е.В., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. и др. Экологические и технологические аспекты переработки кислых гудронов // *Проблемы региональной экологии*. - 2013. - № 2. - С. 163—171.
5. Федосеева Е.Н. Состав и свойства кислых гудронов, нейтрализованных аминами // *Вестник научно-технического развития*. - 2019. - № 1(137). - С.23-30.
6. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон / сост. Л.М. Гохман. - М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. - 117 с.
7. The bitumen industry. A global perspective / The Asphalt Institute and Eurobitume. - 2015. - Inf. Ser. - № 230. - 3th Ed. - 60 p. ISBN 978-1-934154-73-1.
8. Комов А.Н., Доильницин В.А., Петропавловский А.Г., Юдин И.В., Гальцев Ю.В. Пластичная матрица для механической иммобилизации лекарственных веществ и косметических средств. Пат. РФ 2189256. Оpubл. 20.09.2002.
9. Делицын Л.М., Власов А.С. Способ иммобилизации и хранения конденсированных вредных веществ. Пат. РФ № 2291004. Оpubл. 10.01.2007.
10. Наканиси Е. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - М.: Мир, 1965. - 220 с.

Дата поступления: 25 февраля 2019 г.