

УДК 678.541.6

ВЛИЯНИЕ ВЫМЫВАЕМОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И СОРБЦИЮ ВОДЫ ФИЛЬТРАМИ ИЗ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

© 2023 г. А. А. Акимова^а, *, В. А. Ломовской^б, И. Д. Симонов-Емельянов^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: akimova@mirea.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

В работе представлены данные по формированию в процессе химической реакции ацеталирования ПВС пористой структуры из поливинилформалья (ПВФ) с вымываемым наполнителем (крахмалом). Установлено, что при оптимальных условиях синтеза ПВФ введение крахмала в заданном количестве приводит к росту общей пористости с 58 до 84% и открытой пористости с 37 до 78%. Установлено, что минимальная кажущая плотность составляет 0.2 г/см³ для образцов ПВФ с крахмалом и достигается при температуре синтеза 60°C и концентрации катализатора 40 об. %. Приведены зависимости водопоглощения ПВФ от времени, температуры синтеза и концентрации катализатора. Установлено, что сорбция воды достигает максимальных значений ~900% только при введении вымываемого наполнителя (крахмала). Введение вымываемого наполнителя (крахмал) приводит к росту сорбции воды в ~2 раза по сравнению с ПВФ без крахмала, что позволяет получать фильтры с высокой эффективностью по отделению воды от углеводородных топлив.

Ключевые слова: поливинилформаль, крахмал, пористость, кажущаяся вязкость, водопоглощение

DOI: 10.31857/S0040357123020021, **EDN:** EINHGZ

ВВЕДЕНИЕ

Пористый поливинилформаль (ПВФ) является одним из перспективных материалов, позволяющих осуществлять отделение воды от углеводородных топлив из их смеси [1]. Благодаря наличию в структуре развитой поверхности из сообщающихся пор и большого количества гидрофильных полярных групп на поверхности, ПВФ способен избирательно поглощать воду из углеводородных топлив в достаточно большом количестве.

Сорбционная емкость фильтров из ПВФ в основном определяется количеством и суммарной поверхностью открытых пор в структуре материала. Для повышения сорбционной емкости фильтров на основе ПВФ необходимо увеличивать пористость и содержание открытых пор.

Целью настоящей работы является исследование влияния вымываемого наполнителя на формирование в процессе химической реакции ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) структуры пористого полимерного материала из поливинилформалья и повышение сорбционной емкости фильтров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания пористого фильтра из ПВФ используется исходная пена, полученная из водных растворов ПВС. Ранее в работе [2, 3] было установлено, что для синтеза ПВФ и получения устойчивых пен рекомендуется использовать ~10-ый об. % водный раствор ПВС марки *Mowiol 26-88* (“Kuragay”, Япония) с оптимальной молекулярной массой ~68 000.

Для формирования пористой структуры ПВФ в водный раствор ПВС вводят 10 об. % водный раствор крахмала (ГОСТ Р 53876-2010) [1].

Раствор крахмала в воде готовят при нагревании до 90°C и постоянном перемешивании до полного растворения частиц крахмала.

Смесь водных растворов поливинилового спирта и крахмала охлаждают до 40°C. Далее проводят химическую реакцию ацеталирования ПВС [4–6] при добавлении водо-метанольного раствора формальдегида (формалин технический ГОСТ 1625-2016), ~1.0 об. % ПАВ марки ОП-10, 25 об. % раствора серной кислоты (ГОСТ 4204-77) и реакцию проводят при интенсивном перемешивании реакционной смеси со вспениванием до потери

текучести. При этом смесь компонентов превращается из прозрачной в микроскопически-гомогенную молочно-белую эластичную массу, что связано с выделением крахмала в виде дисперсных наночастиц [7–9].

Форму заполняют полученной массой, закрывают герметичной крышкой и выдерживают при заданной температуре в течение 24 ч для завершения реакции ацеталирования.

Полученное пористое изделие извлекают из формы (различная геометрия: пластина, цилиндр, куб и т. д.), а затем промывают в проточной и дистиллированной воде до нейтральной реакции промывных вод ($\text{pH} \approx 8$).

О вымывании наночастиц крахмала и об его отсутствии в ПВФ после растворения и удаления промывочной водой судили по качественной реакции на йод.

Вымывание частиц крахмала из структуры образцов ПВФ должно способствовать увеличению содержания открытых и закрытых пор, а также сорбционной емкости фильтров по воде.

Пористые изделия из ПВФ после удаления крахмала сушили при температуре не выше 70°C в течение 24 ч.

Кажущую плотность, общую, открытую и закрытую пористость, а также водопоглощение высушенных образцов ПВФ определяли методом насыщения водой и гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69) в воде.

Для исследования был выбран образец ПВФ в форме параллелепипеда размером $5 \times 5 \times 50$ мм с массой – $m_{\text{сух}}$. Пористый образец из ПВФ помещали в емкость с дистиллированной водой при температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), выдерживали в течение 30 мин до полного насыщения его водой и определяли массу пропитанного образца ($m_{\text{гидр}}$). При взвешивании уровень жидкости в емкости поддерживали на постоянном уровне. Далее пропитанный водой образец ПВФ извлекали из емкости, удаляли воду с его поверхности фильтровальной бумагой и взвешивали с точностью до первого десятичного знака ($m_{\text{нас.ж}}$).

Кажущую плотность ($\rho_{\text{каж}}$) образцов ПВФ определяли по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}} - \rho_{\text{ж}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца, г; $m_{\text{нас.ж}}$ – масса пропитанного образца водой на воздухе (заполнены открытые поры), г; $m_{\text{гидр}}$ – масса пропитанного образца, погруженного в жидкость, г; где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, применяемой для насыщения и гидростатического взвешивания, $\rho_{\text{ж}} = 0.99 \text{ г/см}^3$.

Общую пористость ($\Pi_{\text{общ}}$) образцов ПВФ рассчитывали по известной формуле:

$$\Pi_{\text{общ}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность ПВФ – 1.24 г/см^3 .

Общая пористость ($\Pi_{\text{общ}}$) образцов ПВФ включает открытую ($\Pi_{\text{откр}}$) и закрытую ($\Pi_{\text{закрыт}}$) пористости. Количество поглощаемой воды образцами ПВФ исследовали сорбционным методом.

Водопоглощение ($W_{\text{м}}$) и содержание открытых пор ($\Pi_{\text{откр}}$) в образцах из ПВФ рассчитывали, как:

$$W_{\text{м}} = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\Pi_{\text{откр}} = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} \times 100\%. \quad (4)$$

Содержание закрытых пор в структуре ППВФ определяли разностным методом:

$$\Pi_{\text{закр}} = \Pi_{\text{общ}} - \Pi_{\text{откр}}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве вымываемого наполнителя для получения пористой структуры ПВФ использовали 10 об. % водный раствор картофельного крахмала, который в процессе получения пористого материала вымывается из пористой структуры полимера.

Фракционный состав порошка крахмала определяли ситовым анализом. Диаметр (d) частиц крахмала составляет от ~ 0.037 до 0.063 мм.

Определение гомогенности водного раствора крахмала проводили с помощью метода динамического рассеяния света на анализаторе частиц Zetasizer Nano (Malvern Instruments, США).

На рис. 1 приведена зависимость распределения ассоциатов по размерам в 10 об. % водном растворе картофельного крахмала.

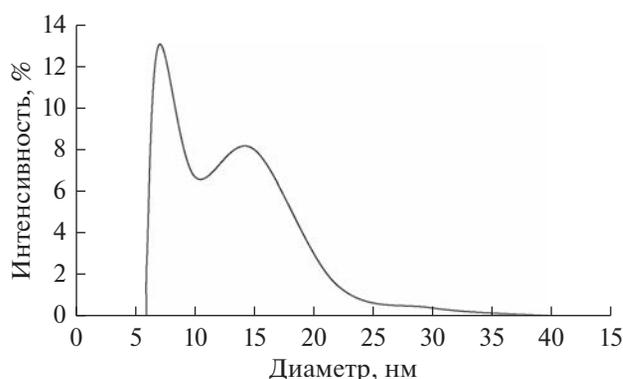


Рис. 1. Зависимость распределения ассоциатов по размерам в 10 об. % водном растворе картофельного крахмала.

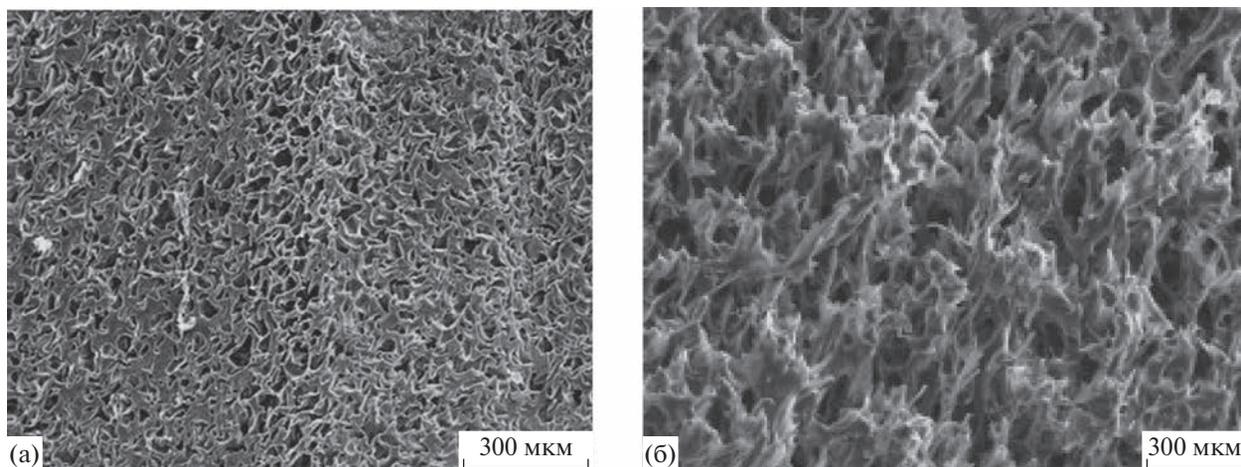


Рис. 2. Структура образцов: а – ПВФ, б – ПВФ с крахмалом.

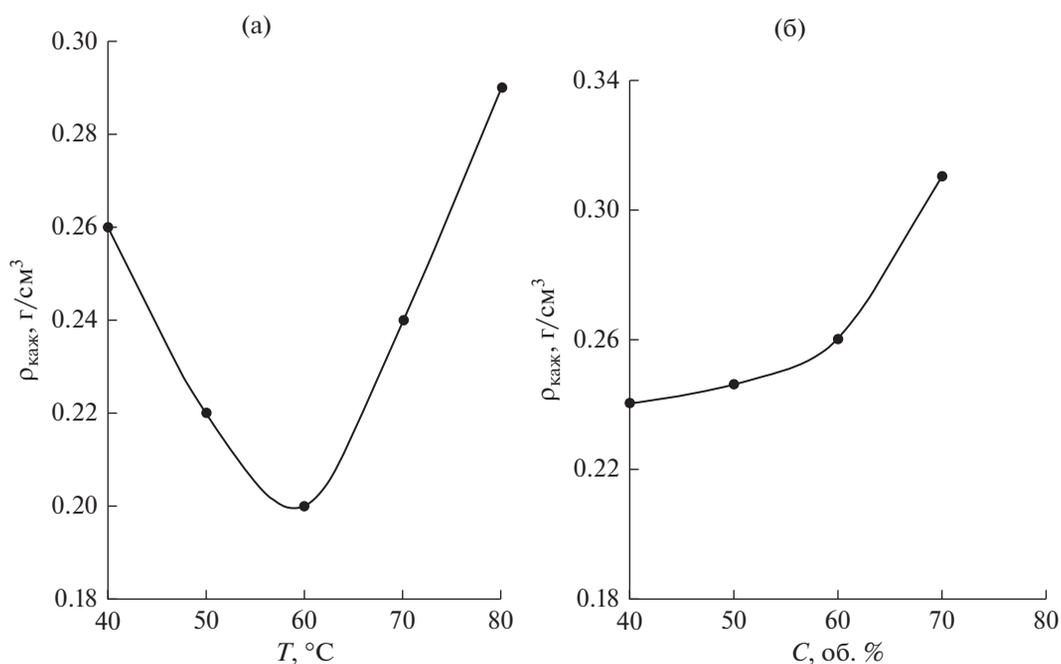


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности образцов ПВФ с крахмалом: а – от температуры синтеза, б – от концентрации катализатора (серная кислота) (б).

Установлено, что водные растворы крахмала в воде представляют собой коллоидную дисперсию, состоящую из ассоциатов крахмала в воде, с бимодальным распределением наночастиц по размерам, причем диаметр ассоциатов варьируется от 4.5 до 39.8 нм (рис. 1).

Структуру полученного пористого материала из ПВФ исследовали методом электронной микроскопии на автоматизированном цифровом микроскопе Carl Zeiss Smartzoom 5 (Германия).

На рис. 2 приведены структуры исходных образцов из ПВФ и ПВФ с крахмалом, после промывания и сушки.

Из рис. 2 видно, что структура ПВФ с крахмалом характеризуется большей пористостью и размер пор достигает $\sim 250\text{--}300$ мкм.

Для регулирования пористости ПВФ с крахмалом изучали влияние температуры синтеза и концентрации катализатора на формирование кажущейся плотности образцов (рис. 3).

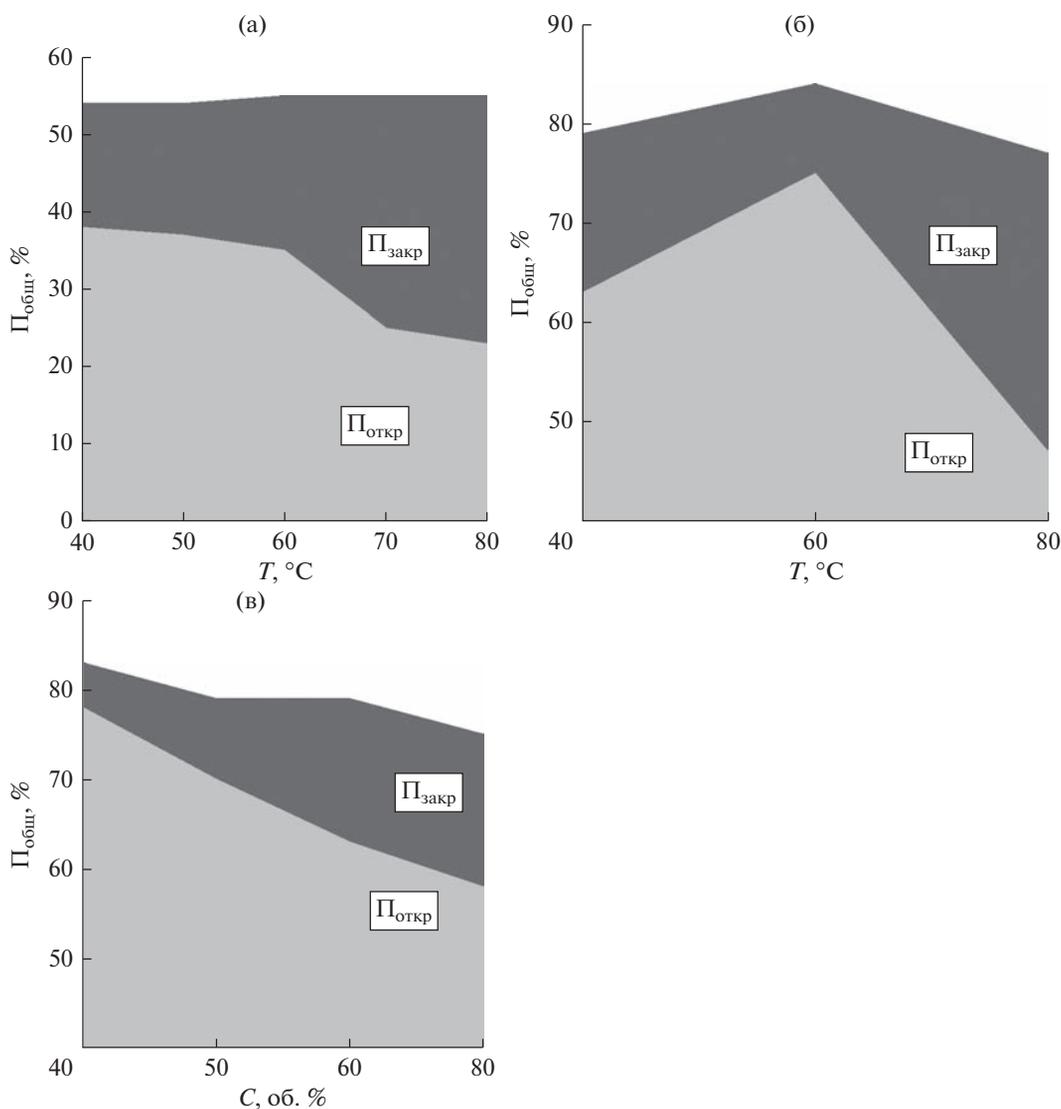


Рис. 4. Зависимость общей, открытой ($P_{откр}$) и закрытой ($P_{закр}$) пористости от температуры синтеза: а – образцов ПВФ, б – ПВФ с крахмалом; от скорости перемешивания реакционной системы в процессе синтеза: в – ПВФ с крахмалом.

Изменение структуры пористого материала на основе ПВФ с крахмалом приводит к снижению плотности образцов. Так вымывание частиц крахмала приводит к уменьшению кажущейся плотности образцов, по сравнению с образцами без вымываемого наполнителя, с 0.58 до 0.26 г/см³, (более ~ 2 раза).

Анализируя зависимости кажущейся плотности от параметров синтеза пористого материала, можно сделать вывод о том, что для снижения плотности образцов необходимо проводить процесс синтеза при температуре 60°C и в качестве катализатора использовать кислоту с концентрацией ~40 об. %.

На рис. 4. приведены данные по формированию общей, открытой и закрытой пористости образцов ПВФ и ПВФ с крахмалом от температуры синтеза и скорости перемешивания.

Общая пористость образцов, полученных из пористого поливинилформала с добавлением крахмала, увеличилась с 55 до 84%, что на 25% больше, чем у образцов ПВФ.

Изменение температуры синтеза практически не влияет на общую пористость материала на основе ПВФ с крахмалом (79–82%), однако доля открытых пор в материале возрастает с 45 до 78% и уменьшается доля закрытых пор с 43 до 10%. При температуре синтеза 60°C обеспечивается наибольшая пористость образцов ПВФ с крахмалом, и доля открытых пор составляет ~78%, что

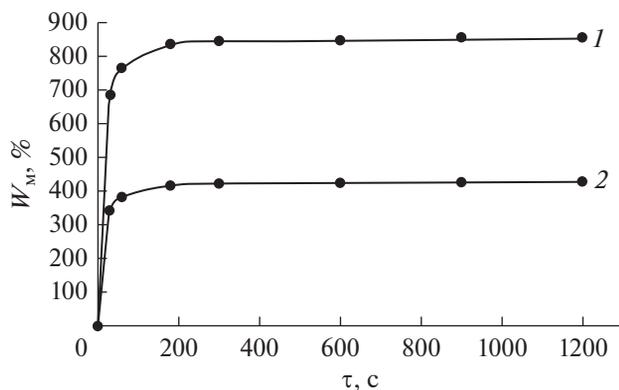


Рис. 5. Зависимость водопоглощения ПВФ и пористых образцов ПВФ от времени: 1 – ПВФ с крахмалом с $P_{откр} = 78\%$, 2 – ПВФ с $P_{откр} = 58\%$.

способствует увеличению водопоглощения пористого материала.

Повышение концентрации серной кислоты не оказывает большого влияния на общую пористость образцов (77–83%) ПВФ с крахмалом, однако приводит к снижению доли открытых пор в материале с 78 до 58% (на ~20%). Оптимальной концентрацией кислоты-катализатора можно считать значение 40 об. %, при которой достигается максимальная общая пористость 83% и доля открытых пор – 78%.

Основной характеристикой для избирательной сорбции воды фильтром ПВФ является водопоглощение (W_m , %), которое включает заполнение водой открытых пор и проникание воды в молекулярную структуру ПВФ. В работе [3] было показано, что в основном водопоглощение определяется открытой пористой структурой ПВФ (до 830%), а поглощение полимером составляет ~80%.

На рис. 5 показана зависимость водопоглощения пористых образцов из ПВФ и ПВФ с крахмалом от времени.

Кривая водопоглощения ПВФ выходит на полное насыщение в течение 30–180 с, причем максимальная сорбция воды достигается у образцов ПВФ с крахмалом – 835%, для ПВФ – 410%.

При температуре синтеза ПВФ с крахмалом 60°C достигается наибольшая сорбция воды до ~900%, а повышение концентрации серной кислоты с 40 до 70 об. % приводит к ее снижению с 700 до 422%.

Введение 10%-ного раствора крахмала при синтезе ПВФ приводит к увеличению открытой пористости и сорбции воды в ~2 раза по сравнению с ПВФ, что способствует повышению эффективности работы фильтров из ПВФ при отделении воды от углеводородных топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены данные о влиянии вымываемых наполнителей (крахмал) на формирование пористой структуры в процессе синтеза ПВФ из ПВС по реакции ацеталирования.

Установлено, что при оптимальных условиях синтеза ПВФ введение крахмала в заданном количестве приводит к росту общей пористости с 58 до 84% и открытой пористости с 37 до 78%, при этом сорбционная емкость по воде возрастает с 410 до 900%

Введение вымываемого наполнителя (крахмал) увеличивает сорбционную способность ПВФ в ~2.25 раза по сравнению с ПВФ, что позволяет получать фильтры с высокой сорбционной емкостью.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\rho_{каж}$	кажущуюся плотность, г/см ³
$\rho_{ж}$	плотность жидкости, г/см ³
$m_{сух}$	масса сухого образца, г
$m_{нас.ж}$	масса пропитанного образца водой на воздухе (заполнены открытые поры), г
$m_{гидр}$	масса пропитанного образца, погруженного в жидкость, г
$P_{общ}$	общая пористость, %
$P_{закр}$	закрытая пористость, %
$P_{откр}$	открытая пористость, %
W_m	водопоглощение, %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А., Саков Д.М., Галушко Т.Б., Бартенева А.Г. Влияние пористости структуры поливинилформала на его сорбционные характеристики. 5-ая Научная конференция “Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции”. 1–6 июля 2013 г. Плес: Труды конференции / ФБГОУ ВПО Иван.гос.хим.-технол. ун-т. Иваново, 2014. С. 52
2. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Пенообразование растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой в воде. Тонкие химические технологии. 2021; 16(4): 337–344. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-337-344>
3. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика устойчивости пен из водных растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой // Материаловедение. 2022. Т. 1. № 1. С. 18–23.
4. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.Л.: Изд. АН СССР. 1960. Т. 1. 552 с.

5. *Rigved Nagarkar, Jatin Patel*. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study // *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences*. 2019. V. 3. Is. 4. P. 34–44.
6. *Muppalaneni S., Omidian H.* Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective // *J. Develop. Drugs*. 2013. V. 2. Is. 3.
<https://doi.org/10.4172/2329-6631.1000112>
7. *Манжай В.Н., Фуфаева М.С.* Дисперсность и устойчивость пены, полученной из раствора поливинилового спирта и свойства сформированных пенокриогелей // *Коллоидный журн.* 2014. Т. 76. № 4. С. 495–499.
<https://doi.org/10.7868/S0023291214040090>
8. *Вилкова Н.Г., Мишина С.И., Дорчина О.В.* Устойчивость пен, содержащих дизельное топливо // *Изв. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61. № 6. С. 48–53.
9. *Панов Ю.Т.* Научные основы создания пенопластов второго поколения: монография / Ю.Т. Панов. Владимир: Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2003. 176 с. ISBN 5-89368-379-Х.