

НОВЫЙ КЛАСС ДИСПЕРСИЙ ВОДЫ, УСТОЙЧИВЫХ К ЗАМЕРЗАНИЮ–ОТТАИВАНИЮ

Л.С. Поденко, Н.С. Молокитина, В.В. Шаламов

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, lpodenko@yandex.ru

Получен новый класс дисперсий воды, микрокапсулированной нанокремнеземом и поливинилловым спиртом. Установлен факт увеличения стабильности этих дисперсий в результате циклов заморзания–оттаивания. Полученные системы превосходят “сухую воду” по стабильности и содержанию жидкой воды и при этом близки к ней по степени дисперсности жидкой фазы.

Наноразмерный гидрофобизированный кремнезем способен стабилизировать дисперсии, состоящие из капель воды (“сухая вода”) [Schutte et al., 1968]. “Сухая вода” ведет себя как порошок, обладает сыпучестью, при этом доля жидкой фазы в ней может достигать 98 мас.%. Сравнительно недавно показано, что “сухая вода” увеличивает скорость образования газовых гидратов по сравнению с “объемной водой” или молотым льдом [Wang et al., 2008; Carter et al., 2010]. Эффект ускорения образования газовых гидратов с использованием дисперсных систем, стабилизированных гидрофобными частицами, может быть использован при разработке промышленных технологий транспортирования и хранения природного газа в форме гидратов [Gudmundson et al., 2000; Kanda et al., 2005; Watanabe et al., 2008].

Диспергирование воды и водных растворов в присутствии наноразмерного гидрофобизированного кремнезема может приводить к их микрокапсулированию [Fornu et al., 2009]. Водные микрокапсулированные системы находят широкое применение в нефтехимической промышленности, медицине, биотехнологиях [Солодовник, 1980]. Для решения задач их использования в условиях низких температур необходимы системы, устойчивые к циклам заморзания–оттаивания.

Ранее авторами показано, что заморзание–оттаивание “сухой воды” приводит к ее расслоению вследствие слияния капель дисперсной фазы [Поденко и др., 2010]. В работе [Carter et al., 2010] получены дисперсии, устойчивые к фазовым превращениям воды, путем ее замены на водный раствор полисахарида gellan gum. Следует отметить, что для приготовления такой дисперсии расходуется значительное количество полимера (20 мас.%) и требуются большие энергетические затраты для диспергирования высоковязкого раствора полимера.

Авторами исследована возможность применения поливинилового спирта (ПВС) для повы-

шения устойчивости дисперсий, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом. Выбор данного полимера обусловлен способностью его водных растворов образовывать гетерогенные гели (криогели) в результате циклов заморзания–оттаивания [Лозинский, 1998]. Анализ микроструктуры полученных дисперсий проводился с помощью оптической микроскопии и метода протонной магниторезонансной спектроскопии с использованием импульсного ЯМР-релаксометра Niumag MicroMR с резонансной частотой 20 МГц по методике, описанной в работе [Поденко и др., 2010].

Авторы провели эксперименты по диспергированию раствора ПВС в присутствии гидрофобизированного нанокремнезема (аэросил R 202). С этой целью 95 мас.% водного раствора ПВС (ГОСТ 10779-78) смешивались в блендере с 5 мас.% нанопорошка аэросила R 202. Задавалась скорость вращения вала блендера 18 750 об/мин, время перемешивания 60 с. Концентрация полимера в растворе составляла 5 мас.%. Для усиления гелеобразования добавлялась борная кислота в количестве 1 мас.%. Вязкость исходных гидрогелей не превышала 40 мм²/с.

В результате эксперимента получены водные дисперсии ПВС (далее – дисперсии ПВС), по консистенции напоминающие пасту. Следует отметить, что “сухая вода”, полученная нами при таких же условиях диспергирования, имеет консистенцию порошка. Измеренная авторами плотность дисперсии ПВС (0,86 кг/л) почти в полтора раза выше насыпной плотности “сухой воды” (0,53 кг/л) и приближается к плотности 5%-го раствора ПВС (0,98 г/л). Это указывает на то, что объем дисперсии преимущественно (на ~84 %) занят раствором ПВС. Результаты измерений, выполненных с помощью оптического микроскопа (рис. 1), показывают, что дисперсная фаза полученной системы состоит из капель и агрегатов капель микронного размера.

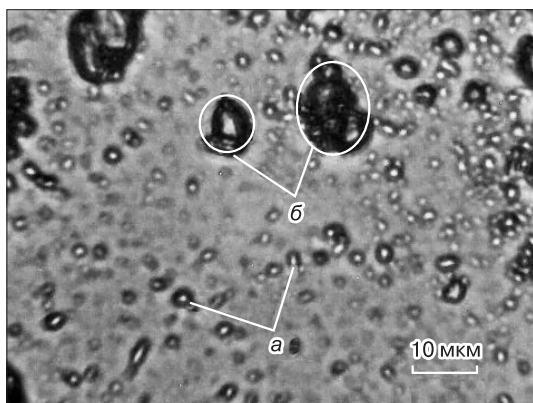


Рис. 1. Изображение дисперсии поливинилового спирта:

a – отдельные частицы, *б* – агрегаты частиц дисперсной фазы.

Большая плотность дисперсии ПВС по сравнению с “сухой водой” указывает на более компактное пространственное расположение микрокапель в дисперсии ПВС по сравнению с “сухой водой”. Причина этого различия, по-видимому, заключается в следующем. В “сухой воде” микрокапли дисперсной фазы стабилизируются рыхлыми самоассоциированными агрегатами аэросила, которые обеспечивают аэросилу сыпучесть, т. е. низкую насыпную плотность [Forny *et al.*, 2007]. Поливиниловый спирт является высокомолекулярным поверхностно-активным веществом [Лозинский, 1998]. Адсорбция ПВС на поверхности частиц аэросила препятствует их ассоциации и образованию протяженной пространственной сетки. В результате капли раствора полимера стабилизируются частицами гораздо меньшего размера. Это приводит к резкому росту концентрации капель в объеме дисперсии.

Для изучения влияния заморозания–оттаивания полученных дисперсий на их микроструктуру и устойчивость проведен цикл заморозания–оттаивания дисперсий ПВС в жидкостном криостате. Был задан следующий температурный режим. Температура рабочей жидкости (T_p) понижалась со скоростью 0,5 °С/мин от 25 до –15 °С, затем с той же скоростью увеличивалась до 25 °С. Образец дисперсии помещался в пробирку диаметром 10 мм, в ней же размещался термопара, измеряющая его температуру ($T_{об}$).

На основе полученных данных строилась термограмма – зависимость величины ($T_{об} - T_p$) от температуры рабочей жидкости. В режиме охлаждения образца на термограмме зафиксирован пик кристаллизации раствора ПВС при $T_p \sim -12$ °С. В режиме нагревания образца при $T_p > -0,5$ °С

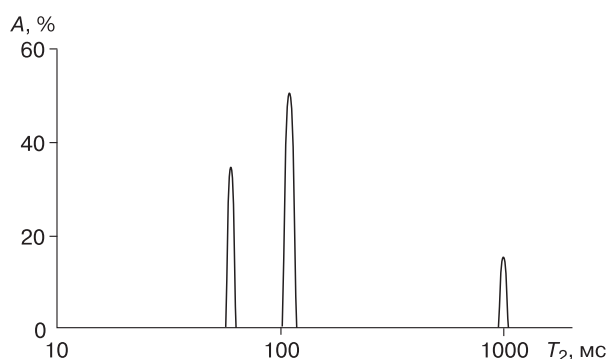


Рис. 2. Распределение (*A*) времени спин-спиновой релаксации (T_2) дисперсии поливинилового спирта при температуре 32 °С.

наблюдался пик плавления замороженного раствора. В отличие от “сухой воды” [Поденко и др., 2010] не обнаружено расслоения дисперсии ПВС после проведения цикла заморозания–оттаивания. Это указывает на сохранение раствора ПВС в дисперсном состоянии после его заморозания–оттаивания.

Для анализа микроструктуры получены распределения времени спин-спиновой релаксации (T_2) дисперсий ПВС (рис. 2). Распределение T_2 , так же как и для “сухой воды”, состоит из трех релаксационных компонентов (см. рис. 2). Это свидетельствует о полидисперсном распределении микрокапель по размерам. Авторами оценивался размер микрокапель дисперсии ПВС на основе параметров распределения T_2 по методике, приведенной в работе [Поденко и др., 2010]. Установлено, что 15 % раствора ПВС находится в каплях и(или) их агрегатах размером ~10 мкм, остальные капли имеют размер ~2 мкм. Примечательно, что после заморозания–оттаивания доля микрокапель и(или) их агрегатов размером ~10 мкм уменьшилась примерно в пять раз, при этом размер остальных капель составил ~3 мкм. То есть заморозание–оттаивание дисперсии ПВС не привело к формированию крупных капель воды.

Таким образом, наличие ПВС в дисперсии приводит к ее “криостабилизации” – повышению устойчивости к заморозанию–оттаиванию. Механизм наблюдаемой “криостабилизации” дисперсии, по-видимому, заключается в повышении механической устойчивости отдельных капель дисперсной фазы вследствие формирования в них криогелевой полимерной структуры.

С использованием гидрофобизированного нанокремнезема и ПВС получен новый класс дис-

персий микрокапсулированной воды. Дисперсии отличаются простотой получения, высоким содержанием водной фазы (84 об.%) устойчивостью к замораживанию–оттаиванию. Последнее свойство позволяет применять их при температурах ниже 0 °С.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 10-05-00270-а), программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 13.7.4) и междисциплинарного проекта СО РАН № 62.

Литература

- Лозинский В.И.** Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Усп. химии, 1998, т. 67, № 7, с. 641–655.
- Поденко Л.С., Комиссарова Н.С., Шаламов В.В., Кислицын А.А.** Замерзание воды в дисперсии гидрофобного кремнезема по данным протонной магнитной релаксационной спектроскопии // Вестн. ТюмГУ, 2010, № 6, с. 4–11.
- Солодовник В.Д.** Микрокапсулирование. М., Химия, 1980, 216 с.
- Carter B.O., Wang W.X., Bray C.L. et al.** Gas storage in “Dry Water” and “Dry Gel” clathrates // Langmuir, 2010, vol. 26, No. 5, p. 3186–3193.
- Forny L., Pezron I., Saleh K. et al.** Storing water in powder form by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles // Powder Technol., 2007, vol. 171, No. 1, p. 15–24.
- Forny L., Saleh K., Pezron I. et al.** Influence of mixing characteristics for water encapsulation by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles // Langmuir, 2009, vol. 189, No. 2, p. 263–269.
- Gudmundson J.S., Andersson V., Levik O.I., Mork M.** Hydrate technology for capturing stranded gas // Ann. New York Acad. Sci., 2000, vol. 912, p. 403–410.
- Kanda H., Uchida K., Nakamura K., Suzuki T.** Economics and energy requirements on natural gas ocean transport in form of natural gas hydrate pellets // Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005, vol. 4, p. 1276–1283.
- Schutte D., Schmitz F.T., Brunner H.** Predominantly aqueous composition in fluffy powdery form approximating powdery solids behavior and process for forming same. Patent USA, 3393155 (Degussa), 1968.
- Wang W.X., Bray C.L., Adams D.J., Cooper A.I.** Methane storage in dry water gas hydrates // J. Amer. Chem. Soc., 2008, vol. 130, No. 35, p. 11608–11609.
- Watanabe S., Takahashi S., Mizubayashi H. et al.** Demonstration project of NGH land transportation system // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Vancouver, Canada, 2008, p. 211–241.

Поступила в редакцию
26 февраля 2011 г.