

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 заморозания–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 заморозания–оттаивания.

Ранее авторами показано, что заморозание–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 заморозания–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.

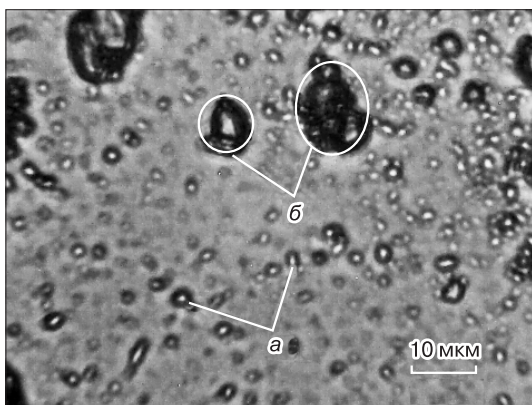


Рис. 1. Изображение дисперсии поливинилового спирта:

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 °C/мин от 25 до –15 °C, затем с той же скоростью увеличивалась до 25 °C. Образец дисперсии помещался в пробирку диаметром 10 мм, в ней же размещался термopара, 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 $T_p \sim -12$ °C. В режиме нагревания образца при $T_p > -0,5$ °C

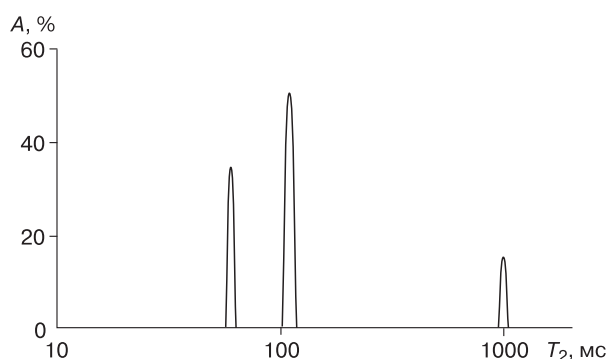


Рис. 2. Распределение (*A*) времени спин-спиновой релаксации (T_2) дисперсии поливинилового спирта при температуре 32 °C.

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 агломератах размером ~10 мкм, остальные капли имеют размер ~2 мкм. Примечательно, что после заморозания–оттаивания доля микрокапель и(или) их агломератов 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.*