

---

**СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО**

---

УДК 544.032

**Изменение структурно-механических параметров углеводородов после высокочастотного акустического воздействия**Р. В. АНУФРИЕВ<sup>1</sup>, Г. И. ВОЛКОВА<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: slaymer89@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

E-mail: pat@ipc.tsc.ru

(Поступила 22.11.13; после доработки 11.03.14)

**Аннотация**

Исследовано влияние ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства растворов полиакриламида, полигексена, полиэтилена и нефтяного парафина. Предложены схемы деструкции полигексена и полиэтилена по радикальному механизму. Установлено, что акустическое воздействие на раствор нефтяного парафина в декане не влияет на характер молекулярно-массового распределения *n*-алканов, но повышает температуру фазовых переходов и изменяет форму кристаллитов.

**Ключевые слова:** полимер, нефтяной парафин, ультразвуковая обработка, вязкость, снижение гидродинамического сопротивления, микроскопия, газожидкостная хроматография

**ВВЕДЕНИЕ**

Ультразвук (УЗ) нашел широкое применение в различных областях науки и техники. Первые исследования реакций, протекающих в высокочастотном акустическом поле, были проведены с использованием водных растворов [1]. Большинство исследователей считали, что звукохимические реакции могут проходить только в водных растворах, поскольку вода – наиболее благоприятная среда для генерирования радикалов в кавитационных полях. Именно с кавитацией связывают основные физико-химические и химические эффекты, которые возникают в

жидкости под действием акустических полей [1]. Характерная особенность ультразвуковой кавитации состоит в том, что относительно невысокая средняя энергия акустического поля локально концентрируется в очень малых объемах, тем самым обеспечивая исключительно высокие плотности энергии. Известны два типа химических эффектов под действием акустических колебаний в области частот выше 15–20 кГц. К первому относятся реакции, которые ускоряются в УЗ-поле, ко второму – реакции, которые без УЗ-поля не протекают совсем [1].

С 1930-х годов начались исследования поведения растворов полимеров в акустическом

поле [2]. Обнаружено, что после УЗ-облучения необратимо снижается вязкость растворов полимеров [3]. Для многих исследованных полимеров при длительном акустическом воздействии молекулярная масса приближается к некоторому минимальному значению, примерно равному 30 000 а. е. м. Для полимеров, склонных к образованию гелей и студней, наблюдалось тиксотропное ожижение под действием УЗ [4].

Исследования неводных систем показали, что в ультразвуковом поле также значительно повышаются скорости реакций и их селективность (пиролиз углеводородов, окисление альдегидов и спиртов, реакции алкилгалогенидов, алкилирование и т. д.) [1, 5, 6]. В работе [7] на примере декана продемонстрировано, что ультразвуковое воздействие приводит к разрыву молекулярных связей и последующей рекомбинации разнообразных радикалов. Хроматографический анализ выявил наличие в газовой фазе  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_2$  и других продуктов, скорость образования которых снижается в представленном ряду.

Акустические воздействия на дисперсные системы приводят к структурным превращениям компонентов дисперсной фазы, изменению размеров, формы ассоциатов и широко используются для подготовки нефтей к транспортировке и переработке [8]. Ультразвуковая обработка (УЗО) нефтей и нефтяных фракций эффективно влияет на их реологические свойства и фракционный состав [9, 10].

Цель данной работы – исследование влияния ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства растворов полиакриламида (ПАА), полигексена (ПГ), полиэтилена (ПЭ) и нефтяного парафина (УГ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиакриламид получали методом радикальной полимеризации акриламида в воде с персульфатом калия в качестве инициатора [11]. Использовали промышленные полиэтилен (ТУ 2211-014-54155590-2003) и нефтяной парафин (ГОСТ 23683-89). Полигексен с молекулярной массой, равной 9 200 000 а. е. м., синтезирован в растворе гептана в присутствии триизобутилалюминия в Институте ка-

тализа СО РАН (Новосибирск) по методике, приведенной в [12].

Растворы ПАА готовили в воде, ПЭ – в *o*-ксилоле, ПГ – в толуоле, НП – в декане и гексане.

Вязкость разбавленных растворов измеряли с помощью вискозиметра Уббелюде с диаметром капилляра 0,63 мм. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  полимеров вычисляли из графиков зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора [13]. Молекулярную массу ( $M$ ) ПАА рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = 6.31 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.80}$$

где 6,31, 0,80 – постоянные, характеризующие систему ПАА – вода при температуре 25 °С.

Величину  $M$  ПЭ определяли как

$$[\eta] = 1.76 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.83}$$

Растворитель – *o*-ксилол, температура 105 °С [11].

Для определения вязкости концентрированных растворов использовали ротационный вискозиметр Brookfield DV-III ULTRA с программным обеспечением Rheocalc32.

Растворы ПГ тестировали на реометре в турбулентном потоке (числа Рейнольдса 4600 и 6800) [14]. Величину снижения гидродинамического сопротивления (DR, %) рассчитывали по формуле

$$DR = (\tau_s^2 - \tau_p^2 / \tau_s^2) \cdot 100\%$$

где  $\tau_s^2$  – время истечения фиксированного объема растворителя через капилляр под давлением;  $\tau_p^2$  – время истечения того же объема раствора полимера через капилляр при том же давлении.

Кристаллическую структуру НП после испарения растворителя исследовали с помощью микроскопа AXIO LAB.A1 фирмы Carl Zeiss в проходящем свете.

Ультразвуковую обработку образцов проводили в реакторе лабораторной установки Ultrasonic TS-4M (ООО “ВИАТЕХ”, Москва) мощностью 1 кВт при частоте 21,3 кГц и интенсивности ультразвука 10 Вт/см<sup>2</sup> [15].

Состав и относительное содержание *n*-алканов в НП определяли методом газожидкостной хроматографии. Анализ выполняли на газожидкостном хроматографе Perkin-Elmer SIGMA 2B с применением газоионизационного детектора, в качестве газа-носителя использовали гелий. Длина капиллярной колонны, смоченной фазой SE-52, составляла 33 м.

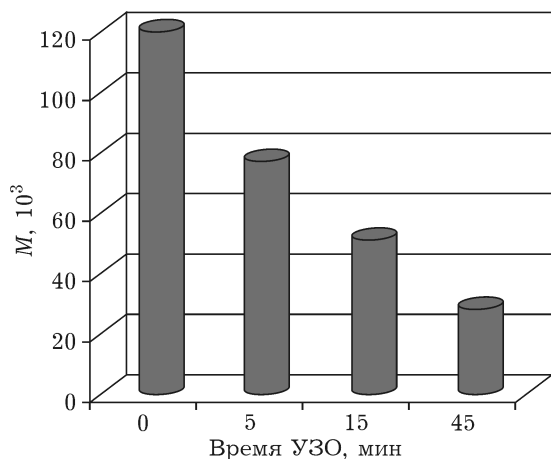


Рис. 1. Влияние времени ультразвуковой обработки (УЗО) на молекулярную массу раствора ПАА.

Режим съемки – линейное программирование температуры со скоростью 4 °С/мин в интервале 100–290 °С.

ИК-спектры образцов ПЭ снимали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet-5700 в области 400–4000 см<sup>-1</sup>.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Известно [1], что звукохимические реакции наиболее интенсивно протекают в водных растворах, поэтому мы обрабатывали водный раствор ПАА с концентрацией 0.7 г/100 см<sup>3</sup>. Ультразвуковую обработку растворов проводили в течение 5–45 мин и определяли величину [η] сразу после воздействия и через 1 сут. Молекулярная масса ПАА, рассчитанная по уравнению Марка – Куна – Хаувинка, снижается с 120 000 до 77 000, 51 000 и 28 000 а. е. м. после 5, 15 и 45 мин обработки

ТАБЛИЦА 1

Результаты вискозиметрических и турбореометрических измерений растворов полигексена, обработанных УЗ

Образцы	[η], см <sup>3</sup> /г	DR, %, при Re	
		4600	6830
Исходный	4.3	48.9	56.4
УЗО, 30 с	2.7	35.9	49.6
То же, 2 мин	1.9	-1.2	2.5
То же, 15 мин	1.0	-4.7	0.7
То же, 30 мин	0.6	-5.2	0.7

Примечания. 1. Концентрация растворов для турбореометрических измерений равна 0.0115 г/см<sup>3</sup>. 2. Re – число Рейнольдса.

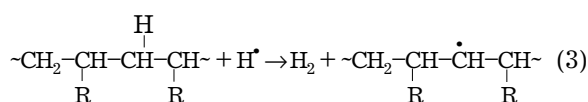
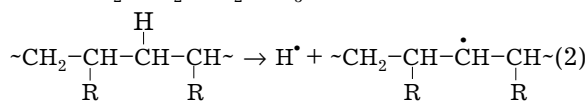
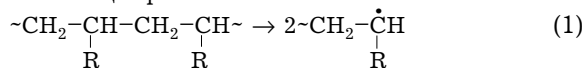
соответственно. Таким образом, после длительного воздействия она достигает предельной величины – почти 30 000 а. е. м. (рис. 1). Эти изменения необратимы: через 1 сут молекулярная масса ПАА не изменилась.

Для исследований поведения углеводородных систем в органических средах после УЗО взяты полимерные образцы (высокомолекулярный ПГ, ПЭ) и НП.

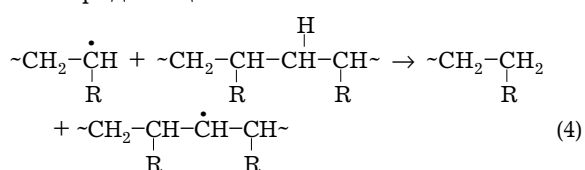
Акустическое воздействие на растворы высокомолекулярного ПГ приводит к снижению характеристической вязкости в 1.6 раза уже после 30 с обработки, а после 30 мин – в 7.2 раза (табл. 1). Такие деструктивные последствия УЗО отразились на величине снижения гидродинамического сопротивления растворов ПГ в турбулентном потоке (эффект Томса): наблюдается уменьшение величины DR на 6–13 % по сравнению с исходным образцом даже после непродолжительной обработки (30 с) исследуемого раствора (см. табл. 1) [14, 16]. После более длительного ультразвукового воздействия время турбулентного течения фиксированного объема полимерного раствора становится равным (Re = 6830) или превышает (Re = 4600) время истечения чистого растворителя; величина DR при этом стремится к нулю или становится отрицательной. Наблюдаемое снижение [η] и DR исследуемых растворов необратимо во времени, что свидетельствует о деструкции макромолекул ПГ в ультразвуковом поле.

Основываясь на данных работ [1, 3, 7], можно представить следующую схему деструкции ПГ по радикальному механизму:

Инициирование:



Передача цепи:



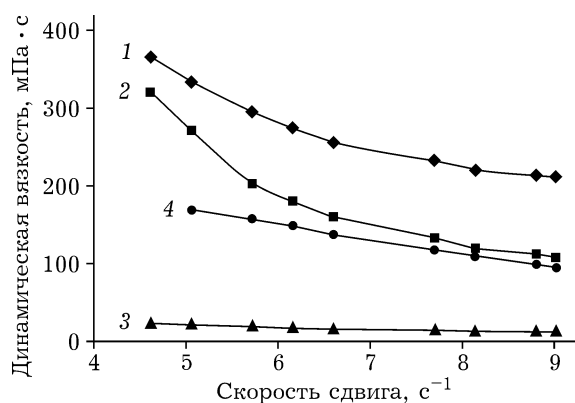
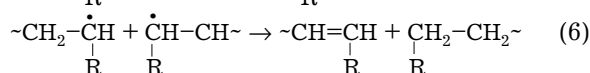
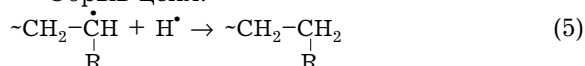


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости раствора полиэтилена от скорости сдвига после 15 мин УЗО при 25 °С. Время обработки, мин: 0 (1), 15 (2), 120 (3), 1200 (4).

Обрыв цепи:



Помимо реакций иницирования (1)–(3) возможен отрыв довольно длинных боковых заместителей и образование макрорадикала. Что касается обрыва цепи, то более вероятна реакция (5).

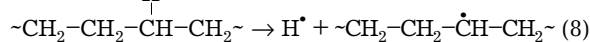
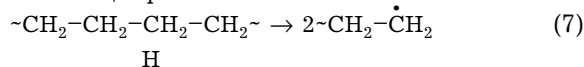
Полиэтилен, молекулярная масса которого составляет всего 49 000 а. е. м., деградирует в УЗ-поле не столь значительно, как ПГ. Молекулярная масса образца, определенная методом капиллярной вискозиметрии, после 15 и 30 мин УЗО уменьшается до 42 000 и 29 000 а. е. м. соответственно.

Иное реологическое поведение после УЗО демонстрируют более концентрированные системы ПЭ – о-ксилол. Исходная система (1.8

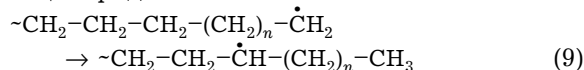
мас. % ПЭ в о-ксилоле) – типичная тиксотропная гелеобразная жидкость, вязкость которой уменьшается при увеличении скорости сдвига (рис. 2). Вязкость, измеренная сразу после 15 мин УЗО, снижается в 1.2–1.5 раза по сравнению с исходной, а через 2 ч после снятия нагрузки – более чем в 10 раз, причем вязкость этой системы практически не зависит от скорости сдвига (см. рис. 2, кривая 3). Наблюдаемое ожиджение системы после УЗО обусловлено переходом гель-золь, характерным для некоторых тиксотропных гелей [4]. Через 20 ч вязкость растет, но ее величина не достигает исходных значений. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что помимо преодоления энергии Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, которые релаксируют во времени, воздействие ультразвуковых волн приводит к разрыву химических связей в макромолекулах ПЭ.

Схему реакций можно представить следующим образом [18, 19]:

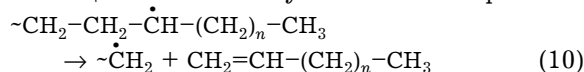
Иницирование:



Развитие цепи может включать изомеризацию радикалов:



отщепление молекул высших олефинов:



передачу цепи на соседние макромолекулы:

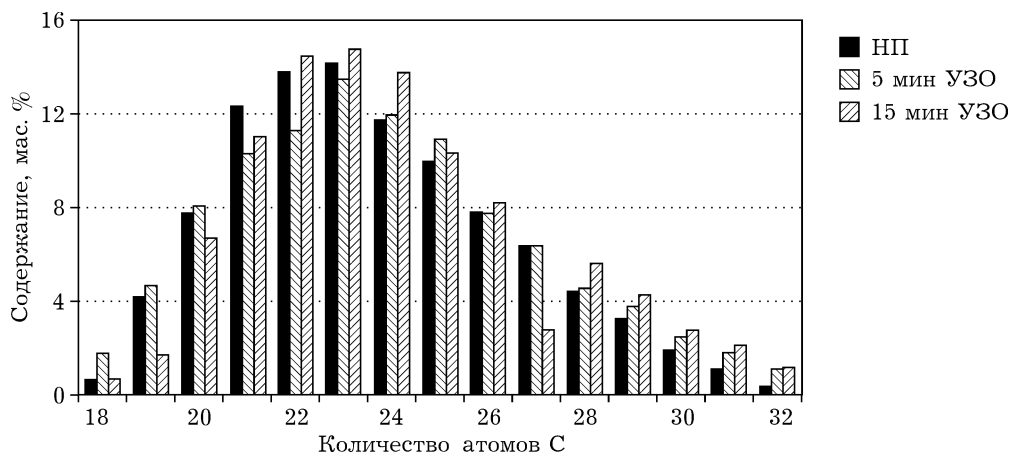
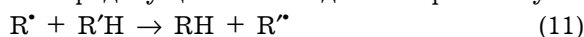


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение n-алканов исходного и обработанного ультразвуком (УЗО) нефтяного парафина (ИП).

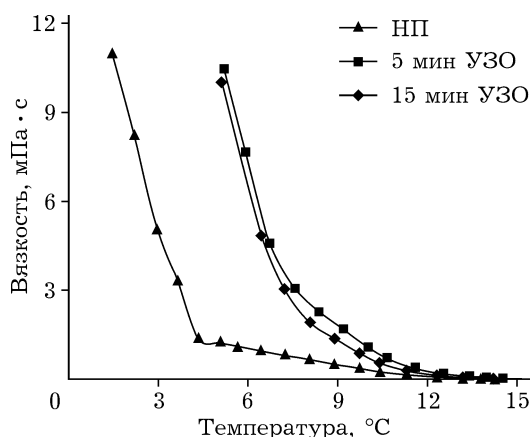
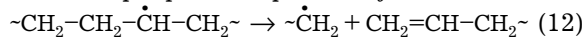
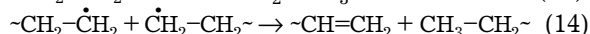
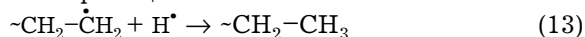


Рис. 4. Термограммы изменения вязкости 6 мас. % раствора НП в декане в ходе УЗО при скорости сдвига  $1 \text{ с}^{-1}$ .

а также разрыв макромолекулы:



Обрыв цепи:



На ИК-спектрах обработанных образцов ПЭ нет полосы в области  $1640 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует поглощению связей  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Отношение интенсивностей полос поглощения групп  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  ( $720/1380 \text{ см}^{-1}$ ) для обработанного ПЭ несколько ниже, что может свидетельствовать о частичной деструкции макромолекул с наиболее длинными цепями. Поэтому более вероятен обрыв цепей путем рекомбинации радикалов  $\text{H}^\bullet$  и макрорадикалов  $\sim\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}_2$  (реакция (13)).

Обработка растворов НП, средняя молекулярная масса которого по сравнению с ПП и ПЭ мала (270 а. е. м.), не привела к изме-

нению его структурных параметров. Кинематическая вязкость разбавленных растворов при  $25^\circ\text{C}$  оставалась постоянной, а максимум распределения *n*-алканов как исходного, так и обработанных образцов приходится на  $\text{C}_{23}$  (рис. 3).

Однако постоянство молекулярных характеристик обработанного НП не означает, что в системе не происходит изменений на надмолекулярном уровне, в частности процесса кристаллизации. Для исследования кинетики кристаллизации НП из 6 мас. % растворов в декане использовали реологический метод [19]. Измеряли вязкость при скорости сдвига  $1 \text{ с}^{-1}$ , при которой разрушение структуры дисперсной системы минимально. Температуру в ячейке прибора снижали со скоростью  $0.3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Вязкость исходного раствора начинает возрастать при  $15^\circ\text{C}$ , что связано с зарождением кристаллов НП, а при температурах ниже  $5^\circ\text{C}$  наблюдается спонтанное повышение вязкости, которое обусловлено ростом кристаллических образований (рис. 4). При температуре примерно  $1.5^\circ\text{C}$  формируется непрерывная 3D-сетка парафина, которая захватывает жидкую фазу (декан) и стабилизируется за счет сил Ван-дер-Ваальса [19]. При этой температуре наблюдается фазовый переход золь-гель и система теряет текучесть. Ультразвуковая обработка раствора НП существенно изменяет ход вязкостно-температурных зависимостей (см. рис. 4). Так, вязкость обработанных растворов выше во всем исследуемом температурном интервале, а температура спонтанной кристаллизации не явно выражена.

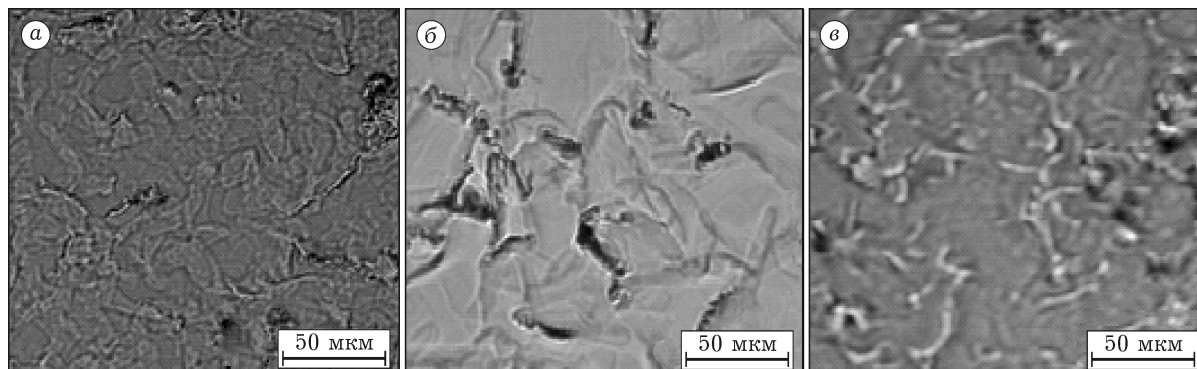


Рис. 5. Микрофотографии кристаллизации НП из раствора в гексане: а – исходный; б, в – после 5 и 15 мин УЗО соответственно.

Переход золь-гель в обработанных растворах наблюдается при температурах около 5 °С.

Исследовано влияние обработки раствора НП в гексане на вид кристаллических образований, формирующихся после испарения растворителя. Известно, что молекулы углеводов в растворах могут существовать в виде прямолинейных цепей, пластинчатых монокристаллов, фибрилл и кольцевых или сферических сферолитов [21, 22]. Форма и размер кристаллических структур зависят от многих факторов, в частности от предыстории их образования. Исходный образец НП кристаллизуется в виде пластинчатых структур (рис. 5, а). После 5 мин УЗО исследуемого раствора молекулы НП кристаллизуются в виде сплошной слоистой структуры с вкраплением объемных кристаллитов (см. рис. 5, б). Более продолжительная УЗО (15 мин) приводит к формированию протяженных кристаллических образований (см. рис. 5, в), с чем, возможно, связано некоторое снижение вязкости этой системы (см. рис. 4).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние ультразвукового воздействия на структурно-механические характеристики растворов полиакриламида, полигексена, полиэтилена и нефтяного парафина. Обработка растворов высокомолекулярных соединений (полиакриламид и полигексен) приводит к необратимому уменьшению молекулярной массы. Низкая эффективность обработанных растворов полигексена в качестве агентов снижения гидродинамического сопротивления при турбулентном течении обусловлена деградацией его макромолекул. Реологические характеристики концентрированных растворов полиэтилена, обработанных ультразвуком, изменяются во времени: первоначальное значительное снижение вязкости вызвано ожижением системы, а последующее увеличение – релаксацией разрушенных межмолекулярных связей. Ультразвуковая обработка растворов нефтяного парафина не влияет на молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, но способствует повышению температуры спонтанной кристаллизации и фазового перехода золь-гель при охлаждении растворов. Полученные результаты могут

быть полезны для объяснения поведения углеводородных дисперсных систем, в частности нефтяных, после высокочастотного акустического воздействия.

Использование малоэнергетических технологий позволяет в значительной степени разрушить нефтяные ассоциаты, образованные асфальтено-смолистыми компонентами и кристаллическими парафиновыми углеводородами, и за время релаксации вязкостно-температурных характеристик дисперсной системы осуществить массообменные процессы.

Авторы благодарят В. Н. Манжай и А. В. Абдусяямова (Институт химии нефти СО РАН) за предоставление образца ПГ и проведение турбореометрических измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 288 с.
- 2 Szalai A. // Z. Phys. Chem. 1933. A164. P. 234.
- 3 Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1971. 364 с.
- 4 Freindlich H., Sollner K. //Trans. Faraday Soc. 1936. Vol. 32. P. 966.
- 5 Кухарская Э. В., Скорик Ю. И. //ДАН СССР. 1964. Т. 159. С. 369–372.
- 6 Weissler A., Pecht I., Anbar M. // Science. 1965. Vol. 150. P. 1288–1293.
- 7 Suslick K. S., Gawlenowski J. J., Schubert P. F., Wang H. H. //J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 2299–2301.
- 8 Промтов М. А., Авсеев А. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 22–24.
- 9 Клокова Т. П., Володин Ю. А., Глаголева О. Ф. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 32–34.
- 10 Волкова Г. И., Прозорова И. В., Ануфриев Р. В., Юдина Н. В., Муллакаев М. С., Абрамов В. О. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 3–6.
- 11 Куренков В. Ф., Бударина Л. А., Зайкин А. Е. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений. М.: КолосС, 2008. 395 с.
- 12 Пат. 2230074 РФ, 2004.
- 13 Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
- 14 Манжай В. Н., Ечевская Л. Г., Илюшников А. В. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 3. С. 456–460.
- 15 Муллакаев М. С., Абрамов В. О., Волкова Г. И., Прозорова И. В., Юдина Н. В. //Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2010. № 5. С. 31–34.
- 16 Манжай В. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. № 1. С. 84–87.
- 17 Эмануэль Н. М. // Успехи химии 1979. Т. 48, № 12. С. 2113–2158.
- 18 Деструкция полимеров.  
URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1229.html>.
- 19 Lopes-da-Silva J. A., Coutinho Joao A. P. // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21. P. 3612–3617.
- 20 Тронов В. П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969. 192 с.
- 21 Казакова Л. П. Твердые углеводороды нефти. М.: Химия, 1986. 176 с.