

КАХРАМАНЛЫ ЮНИС НАДЖАФ ОГЛЫ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТИПОВ
ПЕНОПОЛИМЕРНЫХ СУПЕРСОРБЕНТОВ ДЛЯ
СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ НЕФТИ И
НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Специальность: 2304.01 – Химия макромолекул
2391.01 – Экологическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Б а к у – 2015

Работа выполнена: в Институте нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАНА, в Азербайджанской государственной нефтяной академии, в Международном научно-техническом комплексе «Интергео-Тетис»

Научный консультант:

академик НАН Азербайджана,
доктор химических наук, профессор

А.Г. Азизов

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф., **Н.Ш. Расулзаде**

д.х.н., проф., **С.Р. Гаджиева**

д.т.н., **Х.Д. Ибрагимов**

Ведущая

организация:

Сумгаитский Государственный Университет,
кафедры «Высокомолекулярные соединения и
аналитическая химия», «Экология и
природопользование»

Защита состоится «18» 06 _____ 2015 г. в _____ часов на заседании Диссертационного Совета D.01.251 в Институте Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (AZ5004, Азербайджанская Республика, г.Сумгаит, пр. С.Вургуна,124).


С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана. e-mail: ipoma@science.az, chem@science.az

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь

Специализированного Совета

к.х.н., доц.

 **А.З. Чалабиева**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. По мере увеличения нефтедобычи, транспортировки нефти, ее хранения и переработки, все большая часть земельных участков и водного пространства становится объектом нефтезагрязнения. По прогнозам ЮНЕСКО в обозримом будущем следует ожидать дополнительно еще 30% увеличение числа аварий с выбросом нефти и нефтепродуктов. В связи с этим, для снижения уровня экологической напряженности и опасности техногенной катастрофы ученые и специалисты всего мира предпринимают достаточно большие усилия в направлении усовершенствования технологии нефтепереработки и нефтедобычи, разрабатывают более надежные конструкции танкеров и другой плавтехники. С другой стороны, для сохранения экологической ситуации под контролем предпринимаются довольно серьезные шаги в направлении усовершенствования и разработки более эффективных методов локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной и грунтовой поверхности. Существующие механические, термические, химические, биологические, физико-химические, а также, сорбционные методы - это тот самый арсенал технических возможностей, который позволяет в зависимости от масштаба аварии, рельефа местности, погодных условий осуществить комплексный подход к очистке нефтезагрязненных участков.

За последние годы, накопленный мировой опыт ученых и специалистов в области локализации и ликвидации аварийных нефтяных разливов все больше подтверждает эффективность сорбционных методов очистки с использованием различных типов минеральных и полимерных сорбентов. Из числа полимерных сорбентов пенополимерные сорбенты только сравнительно недавно стали объектом исследования. Несмотря на большие перспективные возможности использования пенополимерных сорбентов, исследования по изучению влияния макроструктуры, морфологических особенностей и объемной массы (кажущейся плотности) сорбентов, а также, различных факторов окружающей среды на их сорбционные характеристики по нефти и нефтепродуктам остаются открытыми. А, имеющиеся отрывчатые сведения относительно сорбционной емкости весьма ограниченного числа пенополимерных сорбентов не позволяют систематизировать исследования в этом направлении и получить достаточно ясную картину в целом о закономерностях сорбции, а тем более о механизме сорбционных процессов. В совокупности все эти обстоятельства не позволили разработать классификационную схему и критерии подбора пенополимерных сорбентов для осуществления комплексного подхода к реализации плана оперативных мероприятий по локализации и ликвидации аварийных разливов.

Решение этой проблемы стало возможным благодаря разработке автором целого ряда высокоэффективных гидрофобных пенополимерных

суперсорбентов на основе различных типов индивидуальных полимеров и их смесей. Высокая сорбционная емкость по нефти и нефтепродуктам, плавучесть, гидрофобность и способность к многократной регенерации выгодно отличают пенополимерные сорбенты от других сорбентов. Но решение этой проблемы должно основываться не только на получении высокоэффективных сорбентов, но и в проработке целого ряда технологических вопросов по локализации и ликвидации аварийных разливов, способных максимально реализовать ресурс использования пенополимерных материалов.

В связи с выше изложенным, проведение комплекса исследований в направлении разработки высокоэффективных пенополимерных сорбентов и усовершенствования методов ликвидации нефти и нефтепродуктов на водной и грунтовой поверхностях является весьма актуальной и целесообразной.

Диссертационная работа выполнялась - по линии заочной докторантуры и плана НИР Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной АН Азербайджана, в соответствии с планами НИР Международного научно-технического комплекса (МНТК) «Интергео-Тетис» (отчет №12-01/2002, №07-01/2004, №11-01/2005), а также, на кафедрах «Химии и технологии переработки нефти и газа» и «Технологии высокомолекулярных соединений» Азербайджанской государственной нефтяной академии.

Кроме того, диссертационная работа выполнялась согласно договора сотрудничества между АГНА и МНТК «Интергео-Тетис», а также договора между кафедрами «Химии и технологии переработки нефти и газа» и «Технологии высокомолекулярных соединений» АГНА.

Целью работы является получение и исследование технологически совместимых полимерных композиционных материалов и высокоэффективных гидрофобных пенополимерных суперсорбентов на их основе, отличающихся высокой сорбционной емкостью по нефти и нефтепродуктам, технологичностью, способностью к многократной регенерации, длительной плавучестью и экономической эффективностью.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка композиционных материалов на основе индивидуальных полимеров и несовместимых полимерных смесей;
- разработка современных подходов к улучшению технологической совместимости полимерных смесей, исследование межфазной области, структуры и свойств композиционных материалов на их основе;
- разработка технологии получения пенополимерных нефтяных сорбентов на основе индивидуальных полимеров и их смесей методами экструзии и литья под давлением;
- систематизация исследований по выявлению закономерностей сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами в зависимости от их объемной массы (кажущейся плотности), макроструктуры,

размера ячеек, типа сорбата и состава полимерного связующего, толщины нефтяной пленки, температуры среды, кратности регенерации;

- разработка математических зависимостей и алгоритмов для оперативной оценки масштаба аварийных разливов и управления процессом подбора соответствующих пенополимерных сорбентов с целью локализации и селективной сорбции нефти и нефтепродуктов;

- разработка методологических подходов по усовершенствованию технологии применения пенополимерных сорбентов для локализации и ликвидации нефти и нефтепродуктов на водной и грунтовой поверхности.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные исследования, теоретические выводы и положения по изучению влияния количества графтсополимеров (компатибилизаторов), степени прививки, длины и частоты распределения привитых цепей графтсополимеров на технологическую совместимость, физико-химические и физико-механические свойства несовместимых полимерных смесей.
2. Результаты экспериментальных исследований, а также положения и выводы по разработке технологии получения пенополимерных сорбентов заданной макроструктуры и объемной массы на основе индивидуальных полимеров и их смесей.
3. Результаты систематических экспериментальных исследований, а также положения и выводы по селективной сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами в зависимости от их макроструктуры, объемной массы, толщины нефтяной пленки, размера гранул сорбента, температуры среды, а также соотношения полимерных компонентов в составе сорбента, полученной на основе полимерной смеси.
4. Результаты исследования по изучению влияния процесса старения нефти на сорбционную емкость различных типов пенополимерных сорбентов.
5. Исследования по разработке методологических принципов и алгоритмов для расчета количества пенополимерных сорбентов, необходимых для селективной сорбции нефти и нефтепродуктов с загрязненной водной и грунтовой поверхности. Комплексная технология по очистке водной и грунтовой поверхности от нефти и нефтепродуктов в зависимости от масштаба аварийного разлива.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что в ней впервые выявлены закономерности и факты, позволяющие получить более полное представление о процессах, протекающих в граничных слоях межфазной области несовместимых полимерных систем, а также, сформулированы новые подходы к разработке, получению, исследованию и применению пенополимерных сорбентов, полученных на их основе.

Результаты исследования позволяют считать, что:

- разработаны новые полимерные материалы на основе смеси полимеров, доказано, что для улучшения технологической совместимости полимерных смесей, наиболее эффективными компатибилизаторами являются графтсополимеры, содержащие в своем составе полимерные фрагменты или группы смешиваемых компонентов;

- приводятся новые подходы к проведению научно-обоснованных исследований по изучению влияния длины и частоты распределения привитых цепей графтсополимеров (компатибилизаторов) на структуру и свойства несовместимых полимерных смесей;

- предложена концепция формирования в граничных областях межмолекулярных топологических петлеобразных зацеплений с участием основных и привитых цепей макромолекул графтсополимера, ответственных за улучшение технологической совместимости и прочностных свойств несовместимых полимерных смесей;

- разработаны способы получения и технология механо-химического синтеза сшитых и гидрофобизированных пенополимерных сорбентов на основе индивидуальных полимеров и их смесей;

- установлено влияние технологических параметров экструзии и литья под давлением на макроструктуру и физико-механические свойства пенополимеров;

- научно обосновано и экспериментально доказано, что для получения и масштабного применения нефтяных сорбентов возможно использование пенополимеров не только на основе широкого набора индивидуальных полимеров, но и их смесей;

- установлено влияние типа полимерной основы, объемной массы, диаметра пор и ячеек, толщины нефтяной пленки, температуры окружающей среды, кратности регенерации и размера гранул пенополимерных сорбентов, на закономерность изменения их сорбционных характеристик;

- в результате систематических исследований доказано, что на пенополимерных сорбентах процесс сорбции нефти и нефтепродуктов протекает избирательно и с высокой селективностью;

- разработана классификация пенополимерных сорбентов по 14 основным признакам;

- разработаны критерии подбора пенополимерных сорбентов для локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности;

- установлено влияние длительности процесса старения нефти на водной и грунтовой поверхности на технологические аспекты и сорбционную емкость пенополимерных сорбентов;

- с целью оперативного решения технологических задач разработаны методологические принципы и алгоритмы для оценки масштаба аварийного разлива и подбора необходимого количества сорбентов, предназначенных для селективной сорбции нефти и нефтепродуктов.

Достоверность полученных результатов обусловлена применением стандартных физических, физико-химических методов анализа и исследованием структуры, деформационно-прочностных свойств композиционных полимерных материалов и сорбционных характеристик пенополимеров на их основе. Используемые методы исследования адекватны поставленным задачам, полученные экспериментальные данные и выводы не противоречат имеющимся в литературе базовым и основополагающим современным научным представлениям.

Практическая ценность. Разработана технология получения новых типов высокоэффективных композиционных пенополимерных материалов (сорбентов) заранее заданной макроструктуры и сорбционных характеристик. Полученный целый ряд шитых, гидрофобизированных пенополимерных суперсорбентов на основе индивидуальных полимеров и их смесей, обладает высокой сорбционной емкостью, селективностью, гидрофобностью, длительной плавучестью, способностью к многократной регенерации, удерживающей способностью. Систематизация большого экспериментального материала по исследованию сорбционной способности, полученных пенополимерных сорбентов, позволили провести их классификацию и разработать критерии их подбора. Относительная высокая прочность макроструктуры шитых пенопластов позволяет их подвергнуть многократному использованию (10-50 раз) в сорбционных процессах. Гидрофобность, высокая сорбционная емкость, а также селективность сорбентов по нефти и нефтепродуктам, способствует снижению содержания воды в ячейках сорбата до минимума, т.е. до 3-5 %масс, что позволяет отнести их к числу высокоэффективных нефтяных суперсорбентов. Полученные пенополимерные сорбенты не обладают токсичными свойствами и могут подвергаться утилизации всеми известными методами.

Практическая значимость работы подтверждена отзывом-рекомендацией НГДУ “Бинагади ОЙЛ”, “Balakhani Operating Company” LTD, «ЭКО ЦЕНТР» Министерства Экологии и Охраны Природных Ресурсов и Специального Конструкторско-Технологического Бюро по Комплексной Переработке Минерального сырья с Опытным Производством Национальной Академии Наук Азербайджана (СКТБ КПМС с ОП), акт испытания пенополимерных сорбентов прилагается.

Технология под названием «Пенополимерный суперсорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности» под эгидой Международного Консорциума Университетов (программа Tempus «Инновационные технологии») демонстрировалась автором на Российской Технической Нефтегазовой Конференции и выставке “SPE” в области разработки и добычи энергоресурсов (2012г.).

На основе разработанных под руководством автора научных направлений ведутся дальнейшие исследования в области расширения областей применения пенополимерных сорбентов.

Личное участие автора. Автору принадлежит основная роль при выполнении диссертационной работы, включая - постановку задачи, основные идеи и направления исследования, проведение экспериментов, обобщение, интерпретацию результатов и формулировку выводов. Настоящая работа является самостоятельным исследованием, обобщающим комплекс работ, выполненных под руководством автора.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы были доложены на Международных и Республиканских конференциях: 10-я Международная научно-практическая конференция «Высокие технологии и фундаментальные исследования» (Санкт-Петербург, 2010); 2-я Нефтегазовая конференция «Экобезопасность 2011» (Москва, 2011); 11-я Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2011); Материалы VII-Международной научно-практической конференции «Ключевые проблемы современной науки» (София, Болгария, 2011); Международная научно-техническая конференция «Нефть и газ Западной Сибири», посвященная 55-летию ТюмГНГУ (Тюмень, 2011); Республиканская научная конференция, посвященная 85 летнему юбилею академика Т.Н. Шахтактинского (Баку, 2011); **EURO-ECO 2011.** Internationaler Kongress Fachmesse. Ökologische, Technologische und Rechtliche Aspekte der Lebensversorgung (Hannover, Deutschland, 2011); 12-й Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». (Санкт-Петербург, 2011); Natural cataclysms global problems of the modern civilization. “Geocataclysm – 2011” (Istanbul, Turkey, 2011); Всероссийская конференция «Современные проблемы химической науки и образования» (Чебоксары, 2012); Научная конференция, посвященная памяти А.Кулиева (ИХП, 2012); Третья нефтегазовая конференция «Экобезопасность – 2012» (Москва, 2012); 13-й Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2012); VIII-я Бакинская Мамедалиевская Международная конференция по нефтехимии (Баку, 2012); Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2012); I-ая Международная конференция «Химия и химическая инженерия» (Баку, 2013); Международная научно-практическая конференция СНГ «Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды» (Минск, 2013); X-я Международная научная конференция «Теория и практика современной науки» (Москва, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 61 научных трудов, включая 2 монографии, 37 статей, из них 17 моноавторские, 17 зарубежные, а также 4 патента Азербайджана и 18 тезисов доклада.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава-1), методики экспериментальных исследований (глава-2) и из обобщенного материала «Результаты и их обсуждение», состоящего из двух частей. Первая часть состоит из глав – 3 - 5, а вторая часть состоит из главы- 6 и главы-7, заключения, выводов и списка использованной литературы. Диссертация изложена на 422 страницах компьютерного текста, и содержит 51 рисунок, 94 таблиц, список литературы из 344 наименований и приложение.

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертации, сформулирована цель, конкретизированы основные задачи исследования, научная новизна и практическая ценность диссертационной работы.

В первой главе анализируется состояние рассматриваемых проблем по литературным источникам на момент постановки задачи исследования.

Во второй главе приводятся стандартные методы анализа используемые в диссертации.

В третьей главе основное внимание акцентируется на разработке композиционных материалов на основе несовместимых полимерных смесей полиамид+стирольные пластики и полиолефины+стирольные пластики. По данным ДСК-анализа, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, дериватографии, анализа структуры и деформационно-прочностных характеристик полимерных композиций обобщаются результаты исследования технологической совместимости полимеров.

В четвертой главе изучено раздельное влияние сшивающего агента и различных гидрофобизаторов на комплекс свойств полимерных материалов.

В пятой главе исследуется влияние технологических параметров экструзии и литья под давлением на процесс получения сшитых, гидрофобизированных пенополимерных материалов заранее заданной макроструктуры, объемной массы и свойств.

В шестой главе систематизированы результаты исследования кинетических закономерностей сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе индивидуальных полимеров и их смесей. Изучено влияние соотношения компонентов смеси, размера ячеек и пор, температуры среды, толщины слоя сорбата, кратности регенерации и размера гранул сорбента на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам.

Седьмая глава посвящена в основном технологическим аспектам локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной и грунтовой поверхности. Приводится классификация и критерии подбора пенополимерных сорбентов. Разработаны методологические принципы и алгоритмы расчета масштаба аварийного разлива и потребного количества пенополимерного сорбента необходимого для локализации и ликвидации нефти и нефтепродуктов с водной и грунтовой поверхности. Рассматривается влияние процесса старения нефти на сорбционные процессы

и методы очистки нефтезагрязненной грунтовой поверхности. Дается технико-экономическое обоснование сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами в процессе аварийных разливов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1.Современные подходы к разработке композиционных материалов на основе различных типов несовместимых полимеров

В процессе проведения исследований по улучшению совместимости различных пар полимеров мы исходили, прежде всего, из того, чтобы путем подбора соответствующих модификаторов - компатибилизаторов максимально приблизиться к возможности их равномерного взаимного диспергирования в процессе смешения. Важно было решать проблемы совместимости полимеров на границе раздела фаз, так как именно в этой приграничной области в результате соприкосновения разнородных полимеров и способности их к взаимному растворению предопределялось формирование комплекса физико-механических характеристик композиционных материалов. При исследовании многофазных полимерных систем и интерпретации, обнаруженных закономерностей была подведена научная база, основанная на современных представлениях о процессах, протекающих в межфазной области, оказывающих существенное влияние на комплекс важнейших физико-механических характеристик композиционных материалов.

Следует принять во внимание, что при проведении исследований по разработке полимерных композиционных материалов на основе полимерных смесей мы ориентировались в основном на использование вторичных полимерных материалов, которые способствовали существенному удешевлению их себестоимости. Основное внимание акцентировали на использовании вторичных полимеров на основе полиолефинов различных марок (ПО), полистирола (ПС), ударопрочного полистирола (УПС), акрилонитрил-бутадиен-стирольного сополимера (АБС), полиамида (ПА), поливинилхлорида (ПВХ), полиуретана (ПУ) и их смесей. В качестве ПО использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полипропилен (ПП), статистический сополимер этилена с пропиленом (Рандом полипропилен-РПП).

Представлялось интересным более подробно остановиться на проведении исследований в направлении получения на их основе различных комбинаций полимерных смесей, сочетающих в себе свойства, отличающихся по своей природе полимеров. В частности были проведены исследования на основе смесей ПО+ стирольные пластики, а также ПА+стирольные пластики. В качестве стирольных пластиков исследовали ПС, УПС и АБС- пластики. Однако, простое механическое смешение полимеров с взаимодополняющими свойствами не всегда позволяло нам придти к желаемым результатам из-за термодинамической, а в ряде случаев, и технологической несовместимости

большинства пар полимеров, вызванное малой энтропией их смешения. Связано это, как правило, с тем, что такие полимерные композиции распадаются на отдельные фазы, характеризующиеся слабой межфазной адгезией, расслоением, в результате которого наблюдается закономерное ухудшение их прочностных свойств. Под «совместимостью» обычно подразумевают взаимную растворимость полимеров, хотя чаще всего речь идет о технологической совместимости или их способности смешиваться в процессе механо-химического синтеза, т.е. в результате реакционного перемешивания.

При изучении совместимости различных пар полимеров мы принимали во внимание такие обстоятельства, как кристалличность полимеров, полярность макроцепи, способные образовывать физические или химические связи в полимерной смеси. Кроме того, при смешении полимеров оба компонента могут быть кристаллическими или один компонент кристаллическим, а другой аморфным, или же оба компонента аморфными. Следовательно, при исследовании смесей полимеров мы сталкивались не только с полярностью макромолекул, но и с принципиальными различиями в их надмолекулярной структуре. Несмотря на ряд фундаментальных работ в направлении получения полимерных смесей, все еще остаются не до конца изученными исследования по формированию межфазной области и приграничных зон в особенности с участием модификаторов, компатибилизаторов, существенно улучшающих технологическую совместимость и, как следствие, свойства композиционных материалов.

Так, например, на основе полимерной смеси ПА+АБС-сополимер представляется возможным получить композиционные материалы, содержащие нитрильные, амидные и бензольные группы. Наличие сильнополярной нитрильной и амидной группы в составе сорбента может придать полимерной композиции совершенно новые сорбционные характеристики отличные от свойств отдельных компонентов смеси.

С целью достижения определенного уровня прочностных свойств рассматриваемых полимерных смесей требовалось использование модификатора - компатибилизатора для увеличения адгезии в межфазной области. При этом подбор модификатора основывался на принципе, согласно которому, основная и привитая цепи на границе раздела фаз принимают одновременное и раздельное участие в формировании фазы и дисперсной среды.

Общеизвестно, что АБС –пластик уже сам по себе представляет собой композиционный материал, состоящий из свободного сополимера стирола с акрилонитрилом (САН), графтсополимера поли(бутадиен-пр-САН) и непрореагировавшего полибутадиена. При этом следует допускать, что в АБС-пластике определенная часть САН остается окклюдированным в составе бутадиенового каучука в виде вкраплений. Другая часть САН ввиду ее большого содержания создает дисперсную среду. Принимая во внимание,

что АБС – пластик является довольно сложным по своей структуре композиционным материалом, подбор модификатора для улучшения его совместимости с полиамидом представлялся не такой уж простой задачей. Для решения этой проблемы необходимо было ориентироваться на современные представления о структуре межфазного слоя, ответственного за формирование деформационно-прочностных характеристик.

Опираясь на эти представления, основанные на определенных принципах подбора компатибилизатора, в качестве модификатора смеси ПА+АБС мы использовали, синтезированный на основе САН и привитого малеинового ангидрида (МА), графтсополимер поли(САН-пр-МА). Согласно нашему предположению основная цепь графтсополимера взаимодействует на границе раздела фаз с дисперсной средой САН в АБС-пластике, а привитая цепь ПМА принимает участие в формировании полиамидной фазы в приграничных областях.

Но перед тем, как приступить к рассмотрению свойств полимерных смесей представлялось интересным в начале несколько подробно остановиться на изучении их надмолекулярной структуры. На рис.1. представлены электронно-микроскопические снимки надмолекулярной структуры механической смеси ПА+АБС (а), модифицированной графтсополимером (ГС) механической смеси ПА+АБС+ГС (б), а также, изображение граничной области в межфазной зоне той же смеси ПА+АБС+ГС при сравнительно большом увеличении ($\times 25000$) (в). Анализируя эти снимки (рис.1а) можно установить, что в отсутствие модификатора наблюдается явное фазовое разделение, хотя допускается определенная совместимость ПА с АБС-пластиком. Следует принять во внимание и то обстоятельство, что полиамид относится к числу полукристаллических полимеров, а АБС-пластик – аморфных.

Поэтому, в процессе их смешения наблюдается явное фазовое разделение. Однако, введение ГС в состав смеси ПА+АБС-пластик наблюдается значительное снижение размера доменов и равномерное распределение компонентов смеси (рис.1.б). Полученные данные имеют чрезвычайно важное значение, так как позволяют утверждать об улучшении совместимости реагирующих компонентов. Исходя из предположения об образовании граничных слоев, нами были сделаны снимки межфазных областей (рис.1.в). Как видно из рис.1в, в зоне контакта формируется более плотная упаковка макромолекул. Такая упаковка макромолекул становится возможным вследствие того, что, во-первых, образуется химическая связь между привитой цепью малеинового ангидрида и макроцепями полиамида в граничной области; во-вторых, одна и та же макромолекула ГС принимает участие в формировании граничных слоев, как со стороны ПА, так и АБС-

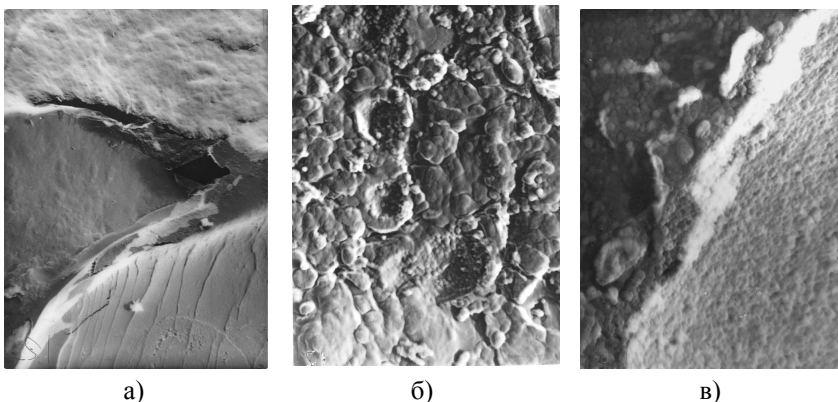


Рис.1. Электронные микроснимки композиций ПА с АБС пластиком:
 а) механическая смесь (x15000) ПА+АБС-пластик;
 б) ПА+АБС+ГС (x15000); в) x25000 в межфазной области.

пластика. Содержащаяся в составе поли(САН-пр-МА) полимерная матрица - САН, в зоне контакта остается в фазе свободного САН АБС-сополимера. Привитые цепи МА графтсополимера участвуют в формировании граничной зоны со стороны фазы ПА, а основная цепь САН со стороны фазы АБС-пластика. Есть основание полагать, что ГС выполняет своеобразную роль буферной промежуточной зоны, способствующей вынужденной совместимости ПА с АБС-пластиком.

Аналогичные характерные особенности формирования межфазных областей были установлены и на других рассматриваемых парах полимерных смесей: ПА+УПС, ПА+ПС, а также, ПО+стирольные пластики. На рис.2 на примере смеси ПА+ПС рассмотрено влияние соотношения полимерных компонентов и длины привитых цепей в графтсополимере поли(стирол-пр-МА) на разрушающее напряжение. Было установлено, что введение графтсополимера способствует улучшению разрушающего напряжения полимерных смесей. Сопоставляя кривые на рис.2 (кривые - 2 и 3) можно установить, что практически при одной и той же степени прививки МА (28-29%) наилучший эффект увеличения прочности материала наблюдается у образцов, содержащих ГС с относительно длинными привитыми цепями с $M_n = 29000$.

Независимо от соотношения компонентов в смеси ПА+ПС, при использовании ГС с примерно такой же степенью прививки (28%) и длиной привитых цепей ПМА равной 4200, прочность улучшается, но в сравнительно меньшей степени. Иными словами наибольший эффект достигается в том случае, когда длина привитой цепи ПМА становится соизмеримой с основной макроцепью ПА. Есть основание полагать, что на

границе раздела фаз длинные привитые цепи ПМА принимают участие в формировании дисперсной фазы ПА, а полистирольная основная цепь ГС формируется не только в поверхностной зоне, но и, как будет показано ниже, в более углубленных участках ПС-фазы. Таким образом, макромолекула ГС

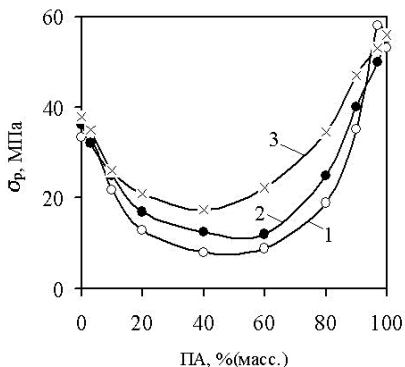


Рис.2. Влияние соотношения полимерных компонентов и длины привитых цепей компатибилизатора - поли(стирол-пр-МА) при степени прививки 28-29%масс. на разрушающее напряжение полимерных смесей на основе ПА+ПС:
 1 - механическая смесь без добавки графтсополимера;
 2 - смесь ПА+ПС +5%масс. графтсополимера с $M_n^H = 4200$;
 3 - смесь ПА+ПС+ 5%масс. графтсополимера с $M_n^H = 29000$.

одновременно принимает участие в формировании дисперсной фазы и дисперсной среды в смеси ПА+ПС. Именно эта особенность ГС значительно усиливает взаимодействие различных макромолекул ПА+ПС+ГС в приграничной зоне межфазной области, способствующее улучшению совместимости этой пары полимеров.

Хорошим подтверждением выдвинутых предположений являются результаты исследования температуры стеклования полимерных смесей методом ДСК. При этом было исследовано влияние соотношения рассматриваемых компонентов смеси и модификатора на температуру стеклования рассматриваемых объектов исследования, которое, как известно, дает достаточно ясное представление о совместимости полимерных композиций.

Для сопоставительной оценки в таблице- 1 представлены результаты исследования методом ДСК температуры стеклования ряда композиций на основе смеси ПА+ПС и модифицированных графтсополимером. Анализируя данные, приведенные в этой таблице можно установить, что при

механическом смешении ПА с ПС температура стеклования компонентов смеси практически не меняется.

Однако, введение графтсополимера полистирола с привитыми звеньями малеинового ангидрида [поли(стирол-пр-МА)] в композицию ПА+ПС способствует заметному сужению интервала температур стеклования компонентов смеси и как следствие улучшению их технологической совместимости. Можно полагать, что для всех рассматриваемых несовместимых пар полимеров макроцепь ГС может быть расположена в двух позициях, по которым основная цепь может быть вытянутой по прямой линии или представлена в искривленном виде по рельефу граничной области.

Таблица-1. Влияние соотношения полимеров в смеси ПА:ПС и графтсополимера (ГС) на температуру стеклования композиции по методу ДСК

Состав полимерной композиции	Степень прививки МА в ГС, %масс.	Молекулярная масса привитой цепи, M_n	Температура стеклования, К
ПА	-	-	323
ПС	-	-	372
ПА:ПС- 20:80	-	-	323:372
ПА:ПС – 50:50	-	-	323:371
ПА:ПС – 80:20	-	-	323:372
ПА:ПС – 20:80 + 5% масс.ГС	29	29000	328:366
ПА:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	29	29000	333:365
ПА:ПС – 80:20 + 5% масс. ГС	29	29000	330:365
ПА:ПС – 50:50 +10% масс. ГС	29	29000	332:363
ПА:ПС – 50:50 + 20% масс. ГС	29	29000	326:369
ПА:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	28	4200	326:370
ПА:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	52	28000	331:365
ПА:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	49	4500	329:368

При этом основная полистирольная цепь графтсополимера прилегает к поверхности фазы полистирольной матрицы, а привитые цепи ПМА соответственно встраиваются в фазе полиамида. При этом считаем, что в этом случае возможен только один вариант расположения макроцепи ГС в

межфазной области – в виде мономолекулярного упорядоченного слоя, в результате которого достигается максимальный эффект компатибилизации. Экспериментально установлено, что во всех случаях наибольший эффект улучшения совместимости полимеров достигается при введении в состав композиции ГС в количестве 3-5% масс. Дальнейшее увеличение содержания ГС приводит к утолщению адгезионного слоя в результате, которого снижается эффект компатибилизации. Иными словами, при больших концентрациях ГС нарушается порядок в расположении мономолекулярного слоя в межфазной области. В этом случае ГС ведет себя в полимерной смеси не как компатибилизатор, а как третий полимерный компонент со своей самостоятельной фазой.

Другим немаловажным моментом является то, что длина привитой цепи оказывает довольно существенное влияние на изменение температуры стеклования. Так, например, из таблицы-1 можно заметить, что при одной и той же степени прививки длинные и реже расположенные привитые цепи ГС оказывают более действенное влияние на изменение величины температуры стеклования, чем короткие и чаще расположенные. В итоге, это в большей степени стало сказываться на улучшении совместимости реагирующих компонентов смеси. Поэтому, в последующих наших исследованиях мы в основном ориентировались на использование ГС с длинными привитым цепями.

Для наглядной интерпретации обнаруженных закономерностей на рис.3 приводится схематическое изображение ГС с различной длиной привитых цепей, расположенных в приграничной зоне межфазной области. Ясно что,

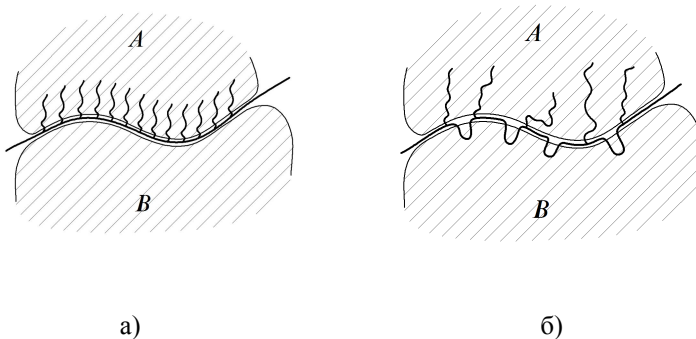


Рис.3. Схематическое изображение расположения ГС в межфазной области с различной длиной привитых цепей:
 а) с короткими и чаще расположенными привитыми цепями;
 б) с длинными и реже расположенными привитыми цепями.

при одной и той же степени прививки, чем больше частота распределения привитых цепей ПМА, тем меньше расстояние между привитыми цепями в макроцепи ПС. Последнее обстоятельство способствует снижению

конформационной подвижности в целом макроцепи ГС. В этом случае, согласно рис.3а, полистирольная макроцепь ГС располагается преимущественно в приповерхностной зоне ПС-фазы. И, наоборот, чем длиннее привитые цепи и соответственно меньше их частота распределения, тем больше становится расстояние между боковыми ответвлениями (рис.3б). Возможно, что в этом случае свободные от привитых цепей сегменты макроцепи ПС в ГС обладают достаточной конформационной подвижностью и, поэтому, согласно принципу «подобное растворяется в подобном», приобретают возможность внедриться в виде «петли» в относительно углубленные участки приграничной области ПС-фазы. И это обстоятельство определенным образом сказывается на улучшении прочностных характеристик полимерных смесей. В соответствии с приведенной схемой в первом случае (а) в приграничной области прочность связи полистирольного фрагмента макроцепи ГС с полистирольной матрицей складывается преимущественно из адгезионных сил сцепления существующих между ними. Что касается привитых цепей ПМА, то они хорошо совмещаются с ПА и поэтому свободно внедряются в полиамидную фазу матрицы.

Есть основание полагать, что в образцах, где использовали ГС с короткими привитыми цепями, с одной стороны межфазной области действуют адгезионные силы связи, а с другой когезионные (привитые цепи в составе ПА). Вместе с тем, при использовании в качестве компатибилизатора полимерной смеси ГС с длинными привитыми цепями, то в этом случае в межфазной области со стороны обеих фаз будут действовать преимущественно когезионные силы связи (рис.3б). Последнее обстоятельство, как было показано на рис.2, существенным образом сказывается на улучшении деформационно-прочностных характеристик несовместимых полимерных смесей.

С химической точки зрения можно предположить, также, что МА может принимать участие в реакции с амидными группами ПА. В этом случае происходит химическое взаимодействие привитой цепи ПМА с макромолекулой полиамида с образованием пространственной структуры. Подтверждением выше изложенному были данные ИК-спектрального анализа, согласно которым наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения первичных амидов ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) в структуре полиамида в области валентных колебаний 3300, 3345 и 3180см^{-1} .

Выдвинутые принципы подхода к интерпретации механизма формирования приграничных зон в межфазной области несовместимых полимерных смесей могут дать ответы на те вопросы, которые долгое время являлись предметом только дискуссии. Становится очевидным, что при использовании в данном конкретном случае поли(стирол-пр-МА) в качестве компатибилизатора, можно допустить формирование в приграничной зоне ПА-ПС не только адгезионных и когезионных связей, но и более прочных химических связей.

Таблица- 2. Влияние концентрации ГС (степень прививки стирола 29%масс.) на прочностные свойства композиций ПЭ+УПС.

$M_n = 38000$.

№ №	Состав компози- ции ПЭ/УПС	Концентрация графтсополимера %масс.	Разрушаю- щее напряжение, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Ударная прочность, кДж/м ²
1	0/100	0	25.0	26.2	15.2
2	3/97		24.1	24.0	12.3
3	10/90		16.2	13.5	8.9
4	30/70		8.7	6.9	6.0
5	40/60		6.8	5.0	3.1
6	50/50		5.0	4.7	3.5
7	60/40		4.5	5.2	8.8
8	90/10		6.9	9.5	9.6
9	97/3		8.1	13.5	Не ломается
10	100/0		9.6	14.2	Не ломается
1	0/100	2.0	25.8	26.0	14.3
2	3/97		24.4	25.8	14.3
3	10/90		16.5	15.0	9.5
4	30/70		10.0	8.1	8.7
5	40/60		8.2	7.0	4.6
6	50/50		6.5	6.8	5.0
7	60/40		5.6	6.7	9.9
8	90/10		8.3	11.2	11.0
9	97/3		10.6	13.9	10.2
10	100/0		11.5	15.0	9.4
1	0/100	5.0	27.7	26.1	13.2
2	3/97		26.3	26.0	13.9
3	10/90		22.4	20.2	12.6
4	30/70		15.0	15.4	12.0
5	40/60		12.8	13.6	11.8
6	50/50		11.3	13.0	12.5
7	60/40		10.4	12.2	13.7
8	90/10		10.0	12.6	14.4
9	97/3		11.0	14.3	14.0
10	100/0		11.1	14.5	12.1
1	0/100	10.0	25.7	23.0	13.0
2	3/97		25.2	22.5	13.3
3	10/90		20.5	17.1	12.0
4	30/70		13.8	10.2	10.4
5	40/60		11.4	9.0	8.9
6	50/50		9.0	8.5	9.2
7	60/40		7.9	8.4	10.2
8	90/10		6.2	10.9	11.2
9	97/3		7.1	11.2	11.8
10	100/0		7.7	12.5	10.2

При исследовании смесей ПЭ +ПС и ПЭ+УПС, ЛПЭНП+ПС, РПП+ПС, РПП+УПС в качестве компатибилизатора использовали графтсополимер поли(этилен-пр-стирол), для смеси ПЭ+АБС-пластик использовали поли(этилен-пр-САН). Для смеси ПП+ПС и ПП+УПС использовали

графтсополимер – поли(этилен-пр-стирол). Для смеси ПА+ПС и ПА+УПС наиболее предпочтительным является ГС поли(стирол-пр-МА), а для смеси ПА+АБС-пластик в качестве компатибилизатора наиболее эффективно действует поли(САН-пр-МА). В процессе подбора компатибилизатора для смеси ПЭ+УПС использовали ГС поли(этилен-пр-стирол) с 12, 29 и 52% содержанием привитого компонента. В ходе исследования было доказано, что независимо от соотношения компонентов в полимерной смеси сравнительно лучшие значения прочностных показателей фиксируются при использовании образцов ГС с 29% масс. содержанием привитого стирола. Подтверждением выше изложенному являлись результаты исследования влияния концентрации ГС, степени прививки и соотношения компонентов в полимерной смеси ПЭ+УПС на характер изменения их деформационно-прочностных характеристик (таблица-2). Как видно из таблицы-2, даже введение 2.0%масс. ГС способствует улучшению разрушающего напряжения, прочности на изгиб и ударной прочности. При этом наибольший эффект улучшения свойств наблюдается у образцов с 5.0%масс. содержанием ГС. В диссертации дается подробный анализ структуры и свойств всех вышеуказанных полимерных смесей с использованием рассматриваемых компатибилизаторов. Следует отметить, что, во всех случаях, введение в полимерные смеси, соответствующих им по составу ГС, способствовало улучшению их технологической совместимости и прочностных характеристик.

Таким образом, использование современных подходов к изучению процессов, происходящих в межфазной области несовместимых полимерных смесей, позволили выявить основные критерии, предопределяющие роль и место графтсополимеров в формировании мономолекулярного слоя в приграничных зонах межфазной области, ответственной за улучшение их основных прочностных характеристик.

2. Влияние сшивающего агента и гидрофобизатора на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов

В процессе получения пенополимерных материалов в состав композиции помимо газообразователя вводили гидрофобизатор, сшивающий агент и различные активаторы. Поэтому, перед тем, как приступить к непосредственной разработке технологии получения пеноматериала, необходимо было располагать данными по раздельному влиянию этих ингредиентов на основные физико-механические свойства композиций. Такой поэтапный подход к разработке полимерной композиции позволял определить главенствующую и определяющую роль того или иного ингредиента в формировании их конечных свойств.

Следует отметить, что при составлении полимерных композиций в качестве гидрофобизатора использовали нефтяной битум, трансформаторное масло или парафин, а для получения пространственной структуры применяли

сшивающий агент - пероксид дикумила (ПД). Для получения газонаполненных полимеров в качестве газообразователя использовали азодикарбонамид (АКА). Поэтому, в процессе формирования оптимального состава полимерной композиции представлялось интересным исследовать влияние вышеуказанных добавок-модификаторов на прочностные характеристики композиционных материалов на основе индивидуальных полимеров и полимерных смесей.

Для исследования процесса сшивки полимерных композиционных материалов концентрацию ПД варьировали от 0.2 до 3.0 м.ч. (таблица-3). Использование сшивающего агента преследует три цели. Во-первых, в результате сшивки удастся существенно повысить сопротивляемость полимерных сорбентов к набуханию в таких агрессивных средах, как нефть и нефтепродукты; во-вторых, в процессе переработки и смешения композиционных материалов и получения пенополимеров формирование пространственной структуры способствует увеличению вязкости расплава полимера, в результате которого представляется возможным обеспечить равномерное диспергирование и удержание газовых пузырьков в массе полимерного расплава; в-третьих, при сшивании полимерных смесей обеспечивается дополнительная и существенная возможность повышения их вынужденной совместимости. Поэтому, важно было для каждой полимерной композиции определить ту оптимальную концентрацию ПД, при которой процессы пенообразования и гелеобразования способствовали бы, в конечном счете, получению прочных и химически стойких закрытоячеистых пеноматериалов.

Как видно из таблицы-3, в большинстве своем при введении до 0.2% масс. ПД наблюдается некоторое даже повышение прочностных характеристик у ПЭ, ПА и ПВХ. Дальнейшее увеличение концентрации ПД, наоборот, способствует монотонному снижению прочности, относительного удлинения и плотности полимеров. Вместе с тем, при 0.2% содержании ПД имеет место формирование пространственной сшитой структуры. Об этом свидетельствует образование 18% гель-фракции.

Считая часть макроцепей концентрируется преимущественно в аморфных областях. В слабо сшитых структурах это в какой-то степени приводит к упрочнению аморфных областей, что незамедлительно сказывается на некотором даже возрастании прочностных характеристик полимеров. По мере увеличения концентрации ПД плотность сшивки макроцепей возрастает на столько, что проходные цепи в аморфной области становятся, как-бы «замурованными» в ней, в результате чего теряется пластичность материала и кривая напряжение-деформация при растяжении образцов приближается к S - образной зависимости, характерной для резиноподобных материалов. Этот момент наступает при концентрации ПД в составе всех рассматриваемых композиций в пределах 2.0 м.ч. и выше. При этой концентрации ПД содержание гель-фракции достигает до 70-98%.

Таблица-3. Влияние концентрации пероксида дикумила на физико-механические свойства термопластичных полимерных материалов

Состав композиции	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность кг/м ³	Гель-фракция, %
ПЭНП	10.5	12.0	330	925	-
ПЭ+0.2м.ч.ПД	11.2	12.8	280	925	18
ПЭ+0.5м.ч.ПД	10.0	12.4	160	923	28
ПЭ+0.8м.ч.ПД	9.2	12.1	160	922	41
ПЭ+1.0м.ч.ПД	8.6	11.2	125	921	70
ПЭ+1.5м.ч.ПД	8.1	10.7	100	916	76
ПЭ+2.0м.ч.ПД	7.5	9.5	70	904	88
ПЭ+3.0м.ч.ПД	7.2	9.1	10	893	97
ПП	27.0	35.0	310	905	-
ПП+0.2м.ч.ПД	30.0	34.2	250	903	16
ПП+0.5м.ч.ПД	25.4	29.9	210	900	30
ПП+0.8м.ч.ПД	23.3	26.8	140	898	43
ПП+1.0м.ч.ПД	21.6	24.4	110	896	73
ПП+1.5м.ч.ПД	19.6	22.5	85	894	79
ПП+2.0м.ч.ПД	16.5	19.8	50	893	89
ПП+3.0м.ч.ПД	13.2	15.3	10	890	98
ПА	57.0	87.0	90	1130	-
ПА+0.2м.ч.ПД	58.5	87.2	75	1130	13
ПА+0.5м.ч.ПД	54.2	72.3	60	1127	19
ПА+0.8м.ч.ПД	48.4	66.4	45	1126	34
ПА+1.0м.ч.ПД	42.2	55.3	35	1124	67
ПА+1.5м.ч.ПД	32.7	42.6	30	1123	74
ПА+2.0м.ч.ПД	25.6	33.3	20	1120	81
ПА+3.0м.ч.ПД	17.3	22.8	15	1118	88
ПВХ	56.5	81.4	40	1330	-
ПВХ+0.2м.ч.ПД	57.4	81.0	40	1332	12
ПВХ+0.5м.ч.ПД	55.3	75.6	35	1330	21
ПВХ+0.8м.ч.ПД	44.5	67.2	35	1328	33
ПВХ+1.0м.ч.ПД	38.5	56.8	30	1327	65
ПВХ+1.5м.ч.ПД	29.4	44.4	25	1326	72
ПВХ+2.0м.ч.ПД	25.3	32.5	20	1324	78
ПВХ+3.0м.ч.ПД	22.8	28.6	15	1323	82
ПУ	37.6	44.0	420	1180	-
ПУ+0.2м.ч.ПД	37.0	43.3	400	1179	13
ПУ+0.5м.ч.ПД	29.4	37.6	370	1177	22
ПУ+0.8м.ч.ПД	27.6	32.1	320	1176	32
ПУ+1.0м.ч.ПД	25.2	28.7	270	1175	64
ПУ+1.5м.ч.ПД	19.6	22.4	110	1173	70
ПУ+2.0м.ч.ПД	16.8	19.6	50	1171	77
ПУ+3.0м.ч.ПД	15.7	17.0	20	1168	80

Аналогичным образом было исследовано влияние концентрации ПД на свойства стирольных пластиков и полимерных смесей ПО+стирольные

пластики и ПА+стирольные пластики. Во всех случаях было установлено формирование пространственной структуры и образование гель-фракции.

Следует отметить, что при получении пеноматериалов наряду с ПД в состав полимерной композиции входит гидрофобизатор и стеарат цинка. В качестве гидрофобизатора использовали – битум, трансформаторное масло (ТМ) или парафин. Важно было выяснить, на каких полимерах наиболее эффективно проявляют себя вышеуказанные гидрофобизаторы. В ходе исследования было найдено, что рассматриваемые гидрофобизаторы совершенно по-разному влияют на конечные свойства полимерных композиционных материалов. Сопоставительный анализ позволил установить, что наиболее оптимальными гидрофобизаторами для ПЭНП является парафин или нефтяной битум, взятые в количестве 5-7% масс. при содержании ПД в пределах 1.0-1.5 м.ч.

Поэтому, перед тем, как приступить к изучению влияния технологических параметров реакционного смешения на свойства и макроструктуру пенополимеров были исследованы кинетические закономерности распада и разложения ПД и АКА в составе различных полимерных материалов.

Для того, чтобы разобраться со структурными особенностями пенополимеров в работе даны результаты дериватографического анализа сшитых полимерных композиций, приводятся результаты исследования их макроструктуры методом оптической микроскопии. Согласно полученным данным у пенополимеров с закрытоячеистой макроструктурой была зафиксирована в основном гекса- и гептагональная структура газоструктурного элемента.

3. Реакционное смешение и механо-химический синтез пенополимеров

В работе дается подробное описание влияния технологических параметров экструзии на макроструктурные особенности пенополимеров на основе индивидуальных полимеров и их смесей. Для этого на примере ППС было рассмотрено влияние температуры и давления экструзии на диаметр ячейки, объемную массу, толщину стенки ячейки и число ячеек в единице объема пенополимера. Экспериментально установлено, что, чем больше давление экструзии, тем меньше диаметр и толщина стенки ячеек, объемная масса пеноматериала и выше число ячеек в единице объема. Так, например, повышение давления экструзии от 1.5 до 25.0 МПа приводит к уменьшению диаметра ячеек от 0.11 до 0.03 мм и объемной массы от 790 до 560 кг/м³. Толщина стенки ячейки соответственно уменьшается от 26.0 до 5.0 мкм. В то же время, повышение температуры в головке экструдера от 453 до 483 К способствует увеличению среднего диаметра ячеек от 0.04 до 0.52 мм и толщины стенки ячейки от 11.0 до 27.0 мкм, а также снижению числа ячеек более, чем на порядок. При этом объемная масса уменьшается от 910 до 170 кг/м³. Сопоставительные результаты исследований показали, что

Таблица-4. Влияние температуры расплава в процессе экструзии на макроструктуру пеноматериала на основе различных индивидуальных полимеров

Максимальная температура экструзии, К	Тип полимера	Средний диаметр ячеек, (d), мм	Объемная масса, (γ), кг/м ³	Толщина стенки ячейки, (δ), мкм	Число ячеек в 1см ³ , N
453	Ударопрочный полистирол с $\gamma_0 = 1070$ кг/м ³	0.03	895	8.0	$1.2 \cdot 10^7$
463		0.10	472	14.0	$1.1 \cdot 10^6$
473		0.25	311	23.0	$8.6 \cdot 10^4$
483		0.50	155	23.0	$1.3 \cdot 10^4$
453	АБС-пластик с $\gamma_0 = 1035$ кг/м ³	0.04	874	10.0	$4.6 \cdot 10^6$
463		0.13	475	19.0	$4.7 \cdot 10^5$
473		0.32	290	29.0	$4.2 \cdot 10^4$
483		0.68	142	30.0	$5.3 \cdot 10^3$
453	Полиамид с $\gamma_0 = 1140$ кг/м ³	0.06	904	15.0	$1.8 \cdot 10^6$
463		0.15	510	21.0	$3.1 \cdot 10^5$
473		0.42	306	36.0	$1.9 \cdot 10^4$
483		0.82	167	38.0	$3.0 \cdot 10^3$
453	Полиуретан с $\gamma_0 = 1250$ кг/м ³	0.07	902	16.0	$1.6 \cdot 10^6$
463		0.18	515	24.0	$1.9 \cdot 10^5$
473		0.51	296	38.0	$1.1 \cdot 10^4$
483		0.85	155	38.0	$2.7 \cdot 10^3$
453	Поливинилхлорид с $\gamma_0 = 1360$ кг/м ³	0.03	906	6.0	$2.4 \cdot 10^7$
463		0.16	507	19.0	$2.9 \cdot 10^5$
473		0.34	252	20.0	$4.0 \cdot 10^4$
483		0.62	128	19.0	$7.3 \cdot 10^3$
453	Полипропилен с $\gamma_0 = 907$ кг/м ³	0.04	744	10.0	$5.4 \cdot 10^6$
463		0.11	412	16.0	$7.8 \cdot 10^5$
473		0.27	183	17.0	$7.6 \cdot 10^4$
483		0.69	115	20.0	$5.1 \cdot 10^3$
453	Полиэтилен низкой плотности с $\gamma_0 = 923$ кг/м ³	0.05	758	13.0	$2.7 \cdot 10^6$
463		0.12	322	13.0	$7.2 \cdot 10^5$
473		0.60	82	17.0	$8.1 \cdot 10^3$
483		0.96	55	18.0	$2.0 \cdot 10^3$
453	Линейный полиэтилен низкой плотности с $\gamma_0 = 920$ кг/м ³	0.04	740	10.0	$5.8 \cdot 10^6$
463		0.09	315	10.0	$1.7 \cdot 10^6$
473		0.64	78	17.0	$6.7 \cdot 10^3$
483		0.92	48	15.0	$2.3 \cdot 10^3$

температура экструзии особенно сильно влияет на объемную массу и диаметр ячеек, а давление на толщину стенки ячейки. Возможно, это связано с тем, что температура и давление в материальном цилиндре экструдера

оказывает одновременное влияние, на процессы, связанные с разложением АКА и ПД.

На примере ряда индивидуальных полимеров и их смесей рассмотрена закономерность изменения параметров макроструктуры пенополимерных сорбентов в зависимости от температуры экструзии. Как видно из таблицы-4, с увеличением температуры в головке экструдера, одновременно с уменьшением объемной массы, наблюдается закономерное повышение диаметра, толщины стенки и числа ячеек в единице объема пенополимера. Иначе говоря, тип полимера практически не влияет на закономерность изменения параметров макроструктуры. Наиболее существенное снижение объемной массы проявляется только на таких полиолефинах, как ПЭНП, ПП и ЛПЭНП. Последнее обстоятельство влияло и на увеличение числа ячеек в единице объема, особенно у ПЭНП и ЛПЭНП.

На основании вышеизложенного можно прийти к такому заключению, что независимо от типа исходной полимерной матрицы сам процесс формирования макроструктуры пенополимеров и их морфологические особенности в значительной степени зависят от технологических параметров экструзии и соотношения ПД и АКА. Изменяя температуру и давление экструзии, можно в результате механо-химического синтеза получать пенополимеры заданной макроструктуры и объемной массы.

На примере ППЭ, ППС, ПУПС и ППВХ было исследовано влияние температурного режима литья под давлением на их структуру и прочностные свойства. Было установлено существенное влияние температуры и давления литья на следующие прочностные характеристики: разрушающее напряжение, прочность на изгиб и ударную прочность. Максимальные значения прочностных свойств пенополимеров были установлены в основном при низкой температуре литья. С увеличением температуры скорость пенообразования возрастает настолько, что сопровождается снижением объемной массы и соответственно прочности пенополимера.

Подтверждением этому являлись результаты исследования влияния объемной массы различных пенопластмасс на закономерность изменения прочностных характеристик пенополимеров на основе ППЭ, ППС, ПУПС и ППВХ. Как видно из рис.4 и 5, с уменьшением объемной массы образцов разрушающее напряжение, прочность на изгиб и ударная прочность снижаются по определенной закономерности. Наиболее резкое снижение прочностных характеристик происходит у образцов ПУПС и ППС, в особенности при уменьшении их объемной массы от 1000 до 900 кг/м³. При низких значениях объемной массы пенополимеров различия в свойствах практически не ощущаются. Так, например, уменьшение объемной массы от 1000 до 600 кг/м³ способствует снижению разрушающего напряжения ПУПС в 4.24, а ППС – в 3.91 раз. В случае ППЭ изменение объемной массы от 935 до 600 кг/м³ приводит к снижению величины разрушающего напряжения в 2.29 раза.

Исследовано влияния температуры литья под давлением на разрушающее напряжение, прочность на изгиб, ударную прочность и прочность на сжатие

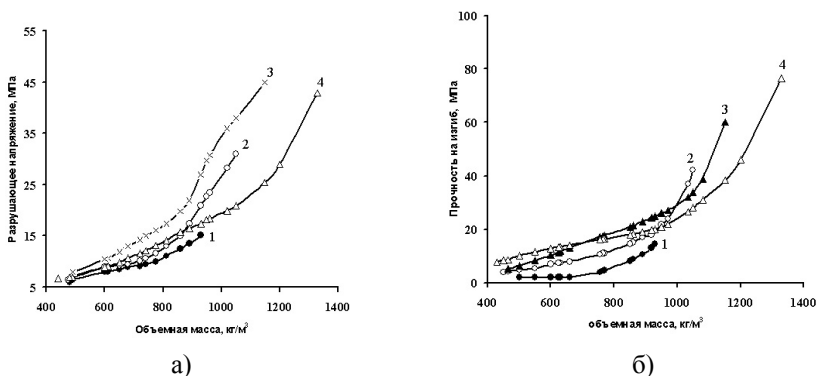


Рис. 4. Влияние объемной массы пенопластов на разрушающее напряжение (а), прочность на изгиб (б): 1- ППЭ; 2- ППС; 3- ПУПС; 4 – ППВХ.

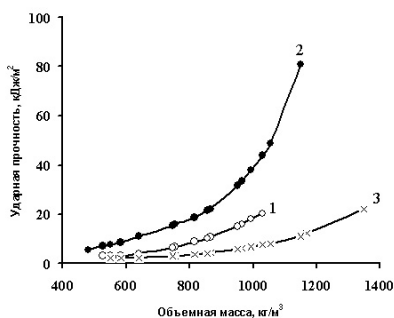


Рис.5. Влияние объемной массы пенопластов на их ударную прочность: 1- ППС; 2- ПУПС; 3 – ППВХ.

пенополимерных материалов, полученных на основе различных модифицированных образцов полимерных смесей: ПЭ+ПС, ПЭ+УПС, ПЭ+АБС, ПА+ПС, ПА+УПС и ПА+АБС. Как видно из таблицы-5, с увеличением максимальной температуры литья от 413 до 503К наблюдается закономерное снижение всех прочностных свойств. При этом для каждой пары полимеров была установлена определенная температурная область переработки. При высоких температурах у всех пенополимерных материалов прочностные свойства снижаются, вследствие ускорения процесса пенообразования, уменьшения объемной массы. Можно сказать, что

Таблица-5. Влияние температурного режима литья под давлением на прочностные свойства пенополимеров на основе полимерных смесей, модифицированных графтсополимером.

Наименование образца	Температура литья пенополимеров, К									
	413	423	433	443	453	463	473	483	493	503
Разрушающее напряжение пенополимеров, МПа										
ПЭ:ПС= 50:50	-	5.0	4.8	3.9	1.6	0.63	-	-	-	-
ПЭ:УПС=50:50	-	5.3	5.0	4.2	2.4	0.92	0.71	-	-	-
ПЭ:АБС=50:50	-	-	-	-	2.1	1.3	0.93	0.82	-	-
ПА:ПС=50:50	-	-	-	-	-	2.1	1.5	1.1	0.72	0.52
ПА:УПС=50:50	-	-	-	-	-	2.1	1.7	1.1	0.84	0.66
ПА:АБС=50:50	-	-	-	-	-	2.5	1.9	1.3	1.0	0.78
Прочность на изгиб, МПа										
ПЭ:ПС= 50:50	-	15.4	14.5	11.5	10.0	9.7	-	-	-	-
ПЭ:УПС=50:50	-	16.2	15.3	12.9	10.8	9.6	4.6	-	-	-
ПЭ:АБС=50:50	-	-	-	-	12.9	10.4	7.8	3.4	-	-
ПА:ПС=50:50	-	-	-	-	-	11.5	8.4	3.8	1.2	0.73
ПА:УПС=50:50	-	-	-	-	-	12.0	8.3	3.8	1.2	0.75
ПА:АБС=50:50	-	-	-	-	-	12.3	8.7	3.8	1.2	0.82
Ударная прочность, кДж/м ²										
ПЭ:ПС= 50:50	-	1.30	1.08	0.80	0.72	0.65	-	-	-	-
ПЭ:УПС=50:50	-	1.69	1.55	1.11	0.84	0.75	0.52	-	-	-
ПЭ:АБС=50:50	-	-	-	-	0.80	0.69	0.55	0.53	-	-
ПА:ПС=50:50	-	-	-	-	-	0.96	0.76	0.61	0.55	0.52
ПА:УПС=50:50	-	-	-	-	-	1.1	0.76	0.62	0.50	0.53
ПА:АБС=50:50	-	-	-	-	-	1.3	0.83	0.61	0.57	0.51
Прочность на сжатие, МПа										
ПЭ:ПС= 50:50	-	10.9	9.8	6.3	4.6	2.9	-	-	-	-
ПЭ:УПС=50:50	-	12.2	10.1	6.0	4.9	3.0	1.5	-	-	-
ПЭ:АБС=50:50	-	-	-	6.9	5.0	3.2	2.2	1.7	-	-
ПА:ПС=50:50	-	-	-	-	-	4.4	3.9	3.8	2.5	2.0
ПА:УПС=50:50	-	-	-	-	-	4.9	4.1	3.6	3.0	2.8
ПА:АБС=50:50	-	-	-	-	-	5.3	4.3	4.0	3.3	3.0

при температуре свыше 483 К значения прочности образцов максимально сближаются.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что прочностные свойства пенополимеров проявляют высокую чувствительность к изменению их морфологических особенностей и объемной массы. Свойства пенополимеров определяются не только формой и размерами ячейки, но и параметрами межячейного пространства, заполненного полимерной матрицей, толщиной стенок и ребер ячеек.

4. Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами.

В этом разделе основное внимание акцентируется на изучении закономерности изменения сорбционных особенностей пенополимерных сорбентов, в первую очередь, в зависимости от состава полимерной композиции. Для систематизации исследований в этом направлении в качестве объекта изучения использовали целый набор вышеуказанных

пенополимеров на основе индивидуальных полимеров и полимерных смесей, различающихся друг от друга, как по своей химической структуре, макроструктуре, так и сорбционными способностями по нефти и нефтепродуктам. Комплексный подход к изучению процесса сорбции с использованием различных вариаций с составом пеноматериала в основном продиктован необходимостью совмещения в одном сорбенте сорбционных

Таблица-6. Влияние объемной массы и времени экспозиции сорбентов на основе ППА на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам. Температура 293 К.

Объемная масса, кг/м ³	Время экспозиции, час	Сорбционная емкость, кг/кг			
		нефть	Дизельное топливо	Компрессорное масло	Трансформаторное масло
25-30	5	20.0	4.1	10.5	10.1
	10	24.5	5.0	12.7	12.3
	24	26.0	5.8	13.0	12.9
	48	27.5	6.0	13.2	13.1
	72	28.2	6.0	13.0	13.2
	96	28.0	5.8	13.4	13.2
150-170	5	9.0	6.8	11.0	12.0
	10	13.8	9.2	12.9	13.2
	24	14.5	10.0	13.8	14.0
	48	15.7	11.1	14.7	15.0
	72	16.2	11.2	16.5	16.1
	96	16.4	11.2	16.9	16.0
200-290	5	4.3	8.5	13.0	12.8
	10	6.8	10.1	15.5	15.7
	24	7.0	13.2	18.1	17.0
	48	8.1	13.5	18.0	17.5
	72	9.0	14.0	18.3	18.0
	96	9.4	14.4	18.4	18.3
400-500	5	3.0	11.0	10.2	8.0
	10	4.8	12.8	11.0	11.5
	24	5.0	14.4	11.6	12.8
	48	5.6	16.0	12.2	13.2
	72	6.0	17.6	13.0	13.3
	96	6.2	18.3	13.0	13.5

способностей различных типов полимеров. Важно было выявить некоторые индивидуальные и общие характерные особенности пенополимерных сорбентов, открывающие возможность для составления их классификационной схемы и критериев подбора.

На основании проведенных комплексных исследований были выдвинуты положения и выводы, позволяющие выработать единый системный подход к изучению сорбционных особенностей пенополимерных сорбентов в зависимости от их объемной массы, морфологических особенностей, а также типа сорбата, температуры окружающей среды, толщины нефтяной пленки и размера крошки.

На примере ППА в таблице-6 приводятся влияние объемной массы и времени экспозиции на сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам. Согласно данным, приведенным в таблице-6, можно заметить, что максимальная сорбционная емкость по нефти наблюдается на сорбентах с минимальным значением объемной массы, равной 25-30 кг/м³. По мере увеличения объемной массы сорбента его сорбционная емкость существенно снижается. Объясняется это тем, что у сорбентов с минимальным значением объемной массы макроструктура характеризуется сравнительно большими значениями диаметра ячеек, порядка 0.8-1.0 мм. Чем больше диаметр ячеек, тем легче происходит миграция нефти в полимерный объем в единицу времени, следствием чего являются высокие показатели сорбционной емкости. Характерно, что независимо от объемной массы сорбента сорбция наиболее интенсивно протекает в первые часы. В случае сорбции дизельного топлива максимальная сорбция достигается, наоборот, на сорбентах с относительно большой объемной массой, равной 400-500 кг/м³ и диаметром ячеек в пределах 0.02-0.05 мм. В среде компрессорного и трансформаторного масел максимальное значение сорбционной емкости имеет место на

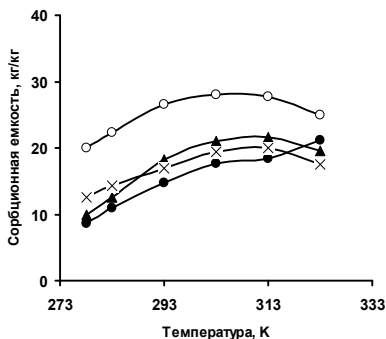


Рис.6. Влияние температуры среды и типа сорбата (нефть-○; дизельное топливо- ●; компрессорное масло- ▲; трансформаторное масло - ×) на сорбционную емкость ППА с различной объемной массой: ○- 25 кг/м³; ●- 500 кг/м³; ▲ и × – 290 кг/м³.

сорбентах с объемной массой 200-300 кг/м³. Из полученных данных следует полагать, что сорбция нефти и нефтепродуктов протекает избирательно с максимальной сорбцией на пенополимерных сорбентах согласно значениям их объемной массы и диаметра ячеек.

Одним из важных факторов, влияющих на сорбционную емкость, является температура окружающей среды результаты исследования, которых для ППА приведены на рис.6. В качестве объекта исследования использовали образцы ППА, на которых были получены максимальные значения сорбционной емкости по нефти и нефтепродуктам. Как видно из этого рисунка, практически для всех сорбатов (за исключением дизельного топлива) максимальные значения сорбционной емкости установлены при 313 К. Дальнейшее увеличение температуры среды приводит к резкому снижению сорбционной емкости. Возможно, что при относительно высоких температурах (свыше 313К) наблюдается снижение вязкости сорбата, способствующей уменьшению удерживающей способности сорбента в ячейках. В результате чего, под действием температуры часть сорбата подвергается десорбции и вытекает из сорбента, способствуя тем самым снижению его сорбционной емкости.

Нами было установлено также, что размер гранул сорбента оказывает влияние на его сорбционную емкость. На рис.7 показано влияние диаметра гранул сорбента и типа сорбата на сорбционную емкость ППА. Как видно из

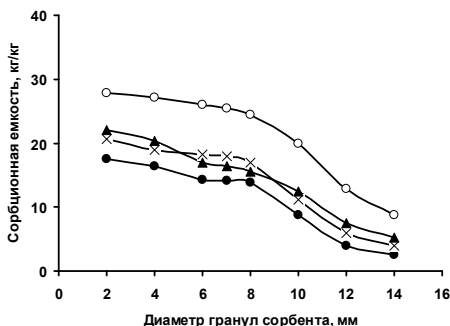


Рис.7. Влияние диаметра гранул сорбента и типа сорбата (нефть- ○; дизельное топливо- ●; компрессорное масло- ×; трансформаторное масло - ▲) на сорбционную емкость ППА с различной объемной массой: ○- 25 кг/м³; ● - 500 кг/м³; × и ▲— 290 кг/м³.

этого рисунка, с увеличением диаметра гранул от 2 до 14 мм происходит закономерное снижение сорбционной емкости сорбентов. Заметное снижение сорбционной емкости у образцов с размером гранул более 7 мм в процессе

сорбции нефти и нефтепродуктов объясняется тем, что сорбция протекает преимущественно в поверхностных слоях закрытоячейистой макроструктуры сорбента. По мере увеличения диаметра сорбента возрастает количество недоступных для диффузии сорбата ячеек, расположенных в глубинных участках, в результате чего наблюдается закономерное снижение сорбционной емкости. В то же время, несмотря на относительно высокие значения сорбционной емкости у образцов, имеющих размеры сорбента в пределах 2 мм и ниже, их применение с технологической точки зрения оказалось нецелесообразным. Это объясняется тем, что при относительно небольших размерах сорбента содержание в них закрытых ячеек практически сводится до нуля. В этом случае частицы сорбента теряют плавучесть и утапливаются в водно-нефтяной среде, создавая технологические трудности с их распылением и сбором с водной поверхности.

Аналогичные исследования были проведены и на других пенополимерных сорбентах: на основе таких полимеров, как - ПЭНП, ЛПЭНП, ПП, РПП, УПС, АБС, ПВХ, ПУ, а также смесей ПО+стирольные пластики и ПА+ стирольные пластики. Наряду с этим для каждого рассматриваемого сорбента было изучено влияние кратности регенерации, температуры среды, толщины нефтяного слоя, размера крошки сорбента на закономерность изменения сорбционной емкости.

Результаты исследования закономерностей сорбции на границе раздела пенополимерный сорбент – нефть и нефтепродукты позволяют сделать некоторые обобщения и выводы относительно механизма сорбции. Сам принцип процесса поглощения нефти и нефтепродуктов можно интерпретировать с использованием капиллярной модели. При этом, гидрофобность и олеофильность поверхности ячеек в макроструктуре сорбентов, а также геометрически правильные формы объемно-ячейистой структуры газоструктурного элемента обеспечивали им довольно устойчивую и стабильную способность к многократной регенерации и повторной сорбции углеводородов. Характерно, что при проведении сорбции на поверхности воды и грунта, углеводород через систему ячейистых капилляров в сорбенте поднимается на уровень выше уровня водной поверхности. В определенной мере с уменьшением диаметра пор и увеличением объемной массы сорбента этот процесс проявляется наиболее отчетливо. Собственно, на этом принципе построено явление, получившее название «капиллярного насоса».

После того, как был завершен комплекс исследований по изучению сорбционных характеристик пенополимерных сорбентов на основе различных индивидуальных полимеров и их смесей, были сделаны окончательные выводы относительно их перспективных возможностей использования. Для наглядности и проведения сопоставительного анализа эффективности использования пенополимерных сорбентов в таблице-7 приводятся сводные данные по их сорбционной емкости в зависимости от

Таблица-7. Сводные данные по влиянию типа сорбата на сорбционную емкость различных типов пенополимерных сорбентов на основе индивидуальных полимеров и их смесей

Тип сорбента	Тип сорбата						
	Нефть	Транс. масло	Компресс. масло	Индустр. масло	Дизельн. топливо	Керосин	Автомоб. бензин АИ93
ППП	9.5	15.0	14.5	15.1	11.7	12.3	8.9
ППЭ	9.2	14.3	14.4	13.7	12.0	13.2	10.9
ППС	19.5	14.1	13.9	14.2	12.0	13.1	12.3
ППА	26.0	17.0	18.1	17.6	14.4	12.2	10.5
ППУ	25.0	15.9	15.2	14.0	15.4	14.0	11.2
ПАБС	21.1	16.8	16.4	17.0	18.6	17.4	16.2
ПРПШ	10.6	15.0	14.9	15.8	12.7	11.6	9.5
ПЛПЭ	9.8	14.9	15.1	14.6	12.6	11.3	9.4
ППВХ	17.8	23.2	22.4	20.9	17.2	16.0	11.4
ППАПС	30.3	14.5	14.7	15.2	13.4	14.0	10.5
ППАУПС	28.7	14.4	14.4	14.7	15.0	13.5	11.1
ППААБС	36.0	18.3	19.6	16.7	18.4	14.0	11.4
ППЭПС	21.8	18.1	17.8	16.6	17.0	16.4	12.5
ППЭАБС	30.5	18.4	18.1	18.5	18.2	17.9	13.0
ППЭУПС	25.0	17.5	17.4	16.8	17.2	15.0	10.2

типа сорбируемого сорбата на водной поверхности. Так, например, из сопоставительного анализа результатов исследования можно заключить, что различия по составу и структурным особенностям пенополимерных сорбентов вносят существенный вклад в изменение их сорбционной емкости по нефти и нефтепродуктам.

На основании проведенных систематических исследований было установлено, что разработанные нами пенополимерные сорбенты на основе индивидуальных полимеров и полимерных смесей отличаются избирательностью сорбции по отношению к тому или иному типу сорбата. Все это еще раз свидетельствовало о необходимости селективного подхода к выбору сорбента. Так, например, было установлено, что нефть и мазут лучше сорбируются на сорбентах с минимальной объемной массой, равной 20-80 кг/м³. Нефтяные масла (компрессорное, трансформаторное и индустриальное) характеризуются максимальной сорбцией на сорбентах с объемной массой – 200-350 кг/м³, а дизельное топливо, керосин и автомобильный бензин на сорбентах с максимально допустимой объемной массой – 400-550 кг/м³.

Анализируя данные в таблице-7 можно заметить, что наибольшей сорбционной емкостью по нефти обладают пенополимерные сорбенты, полученные на основе смесей полимеров. В особенности следует выделить сорбенты на основе смеси (ПА + АБС- пластик), у которых сорбционная емкость по нефти составляет 36.0 кг/кг. По нефтяным маслам высокие значения сорбционной емкости имеют сорбенты на основе ППВХ, по дизельному топливу сорбенты, полученные на основе АБС-пластика и

полимерных смесей ПЭ+АБС и ПА+АБС. Практически аналогичные выводы можно сделать относительно керосина и автомобильного бензина АИ-93, которые в лучшей степени сорбируются на сорбентах, также, полученных на основе АБС-пластика. Характерно, что среди пенополимерных сорбентов, полученных на основе индивидуальных полимеров, максимальной сорбционной емкостью по нефти обладают ППА и ППУ. Мы не исключаем, что все эти изменения связаны с полярным эффектом и основываются, прежде всего, на адгезионных силах контакта сорбент-сорбат на развитой ячеистой поверхности макроструктуры образца. Если исходить из того, что нефть относится к числу полярных сорбатов, в составе которого имеются различные азот, кислород- и другие гетероатом -содержащие соединения, а также, окислы металлов и т.д., то должно быть понятны причины сродства и хорошей смачиваемости ею поверхности сорбента на основе полярных полимеров. Кроме того, необходимо принять к сведению и то обстоятельство, что в составе пенополимерного сорбента в качестве гидрофобизатора содержится нефтяной битум, который в немалой степени может способствовать улучшению его сродства к нефти и нефтепродуктам. Согласно данным, приведенным в сводной таблице, к числу наиболее эффективных пенополимерных сорбентов, предназначенных для сорбции нефти и нефтепродуктов, следует отнести ППВХ, ПАБС, ППА-АБС и ППЭ-АБС. Однако, это вовсе не означает, что остальные пенополимерные сорбенты уже не представляют практического интереса. Мы должны принимать во внимание и другие факторы, которые предопределяют эффективность использования того или иного сорбента. В частности, следует особо выделить такие факторы, которые связаны с доступностью сырья (технологических отходов) для производства сорбента, их стоимость и т.д

5. Технологические аспекты по очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов

На базе исследования целого ряда индивидуальных полимеров и их смесей нами было доказано, что номенклатура и свойства пенополимерных сорбентов весьма разнообразны. Принимая во внимание, что до настоящего времени отсутствовали подобные обширные и углубленные систематические исследования по оценке сорбционных характеристик пенополимерных сорбентов, то должно быть понятным, насколько важно было вначале провести их классификацию с учетом ряда факторов и обстоятельств, обуславливающих их разнообразие. Классификация пенополимерных сорбентов была произведена по следующим 14 основным признакам: по назначению, по составу исходного сырья, по форме и внешнему виду, по специальным свойствам, по дисперсности, по методу формования, по характеру смачивания, по плавучести, по макроструктуре, по объемной массе, по жесткости, по сорбционной емкости, по кратности регенерации, по преимущественному способу утилизации.

Наряду с этим, отсутствие единой унифицированной методики качественной оценки различных типов сорбентов, предлагаемых для ликвидации аварийных разливов нефти (ЛАРН), не позволяло осуществить селективный и вполне обоснованный их выбор. Поэтому, чтобы оценить достоинства и недостатки каждого сорбента, нами были разработаны критерии оценки их свойств. Так, например, при оценке сорбционных особенностей сорбентов используются таким критерием, как коэффициент динамической нефтеемкости ($V_{Дн}$), определяемый из соотношения k_1/k_2 . При этом, k_1 – коэффициент растекаемости 1 кг сорбента на поверхности воды, $m^2/kg_{сорб.}$; k_2 – коэффициент растекаемости 1 кг нефти или нефтепродукта на поверхности воды ($m^2/kg_{нефти}$) при определенном значении плотности нефти или нефтепродукта (ρ_n). После простых алгебраических преобразований коэффициент растекаемости 1 кг сорбента определяли по нижеприведенной формуле:

$$k_1 = 1.33 / \rho_c \cdot h_1, \quad (1)$$

Значение k_2 определяется из следующей зависимости:

$$k_2 = 1/h \cdot \rho_n \quad (2)$$

где ρ_c – объемная масса сорбента, kg/m^3 , h – толщина нефтяной пленки, м.

Как уже нами было отмечено выше, для сорбции нефти с водной поверхности применяли в основном пенополимерные сорбенты с объемной массой, равной 20-80 kg/m^3 , для нефтяных масел – 200-350 kg/m^3 , для дизельного топлива и автомобильного бензина – 400-550 kg/m^3 . При этом толщина сорбента устанавливается на уровне 0.005 м.

После алгебраических преобразований динамическую нефтеемкость в окончательном виде определяли по нижеприведенной формуле:

$$V_{Дн} = 1.33 \cdot h \cdot \rho_n / \rho_c \cdot h_1 \quad (3)$$

В таблице-8 приводятся результаты оценки коэффициента динамической нефтеемкости различных по объемной массе сорбентов в среде нефтепродуктов. Сравнивая данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что с увеличением объемной массы пенополимерного сорбента наблюдается резкое снижение коэффициента растекаемости сорбента и коэффициента динамической нефтеемкости. При этом, если в зависимости от типа нефтепродукта и объемной массы сорбента значения (k_1) сильно разнятся между собой, то у (k_2) представленные данные изменяются весьма незначительно. Объемные массы подбирались из расчета, что именно при этих их значениях имеет место максимальная сорбционная емкость по нефти и нефтепродуктам. Из полученных данных следует, что наибольшая растекаемость сорбента будет иметь место при сорбции нефти и мазута с водной поверхности. В этом случае расход нефтяного сорбента будет существенно ниже, чем при сорбции нефтяных масел, дизельного топлива и бензина. Объясняется это низким значением объемной массы сорбентов, используемых для сорбции нефти и мазута.

Таблица-8. Значения коэффициента динамической нефтеемкости в зависимости от типа нефтепродукта и объемной массы пенополимерного сорбента. Толщина углеродородной пленки 1мм, толщина сорбента 5мм.

Тип нефтепродукта	Объемная масса сорбента, ρ_c , кг/м ³	Коэффициент растекаемости 1 кг сорбента, k_1 м ² /кг	Коэффициент растекаемости 1кг нефтепродукта, k_2 м ² /кг	Коэффициент динамической нефтеемкости, $V_{Дн}$
Нефть	20-80	13.30- 3.33	1.18	11.27-2.82
Мазут	20-80	13.30- 3.33	1.06	12.54-3.14
Компрессорное масло	280-340	0.95- 0.78	1.15	0.83-0.68
Трансформаторное масло	280-340	0.95- 0.78	1.12	0.85-0.70
Дизельное топливо	450-550	0.59- 0.48	1.16	0.51-0.41
Автомобильный бензин	450-550	0.59- 0.48	1.32	0.45-0.36

В процессе проведения комплекса мероприятий по локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов необходимо располагать данными относительно масштаба аварии, количества разлитой нефти, плотности нефти и т.д. С учетом кратности регенерации, потерь при регенерации, а также площади и толщины пленки нефти нами была разработана формула оценки расчетного количества сорбента, которая в окончательном виде выглядит следующим образом:

$$G_c = 1.25 \cdot G_n \cdot S \cdot h / V_c \cdot n = 0.1 \cdot G_n \cdot L^2 \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} \quad (4)$$

Согласно выведенной формуле (4) с ростом - длины бонового заграждения (L), площади нефтяной пленки (S), количества разлитой нефти (G_n), толщины нефтяного слоя (h), потребное количество сорбента необходимое для многократного использования возрастает. И, наоборот, чем больше сорбционная емкость (V_c) и кратность регенерации (n) сорбента, тем меньше требуется сорбента для ликвидации нефтяной пленки.

При оценке масштаба аварийного разлива на водной поверхности необходимо располагать данными по диаметру и толщине нефтяной пленки или количеству разлитого нефтепродукта. После алгебраических преобразований объем разлитой нефти на поверхности воды определяли согласно формуле:

$$V = G_n / \rho_n = 0.785 \cdot D^2 \cdot h, \text{ м}^3 \quad (5)$$

где G_n - общее количество разлитой нефти, кг;

ρ_n - плотность нефти, кг/м³; D- диаметр нефтяного пятна, м;

Зная диаметр нефтяного пятна, можно определить длину бонового заграждения (L,м), необходимую для предотвращения дальнейшего распространения нефти на водной поверхности. И, наоборот, зная длину бонового заграждения можно примерно определить диаметр нефтяного пятна:

$$L = k \cdot \pi \cdot D = 3.45 \cdot D, \text{ м} \quad (6)$$

$$D = L / 3.45, \text{ м} \quad (7)$$

где k – это коэффициент, равный 1.1, предусматривающий 10% запас длины бонового заграждения на момент оценки диаметра пятна или количества разлитой нефти.

При подведении итогов по подбору сорбентов, предназначенных для использования при аварийных ситуациях, очень важно было правильно подойти к оценке степени эффективности их применения с учетом основных технологических характеристик. Следует при этом отметить, что с целью удешевления стоимости материала в процессе производства пенополимеров использовали вторичные полимеры.

Для наглядности в таблицах-9 и 10 приводятся расчетные данные для

Таблица-9. Расчет коэффициента эффективности использования пенополимерных сорбентов на основе индивидуальных полимеров применительно к возможной ликвидации аварийного разлива нефти массой.

№№ нн	Полимер- ный состав сорбента	Сорбцион- ный объем V_c , кг/кг	Скорость сорбции, V_i кг/кг/мин	Кратность регенера- ции, n	Кoeffи- циент регенера- ции, $K_{рег}$	Цена 1кг сорбента, долл.США C_1	Кoeffи- циент эффектив- ности приме- нения
1	ПЭ	8.7	0.11	10	0.72	1.5	4.6
2	ЛПЭНП	10.2	0.13		0.79	1.5	6.9
3	ПС	17.0	0.20		0.80	1.7	16.0
4	УПС	18.0	0.21		0.77	1.7	17.3
5	АБС	16.4	0.18		0.72	1.8	4.0
6	ПУ	18.0	0.22		0.80	1.6	19.8
7	ПВХ	15.4	0.19		0.79	1.4	16.5
8	ПА	20.0	0.25		0.77	1.7	22.6

Таблица-10. Расчет коэффициента эффективности использования пенополимерных сорбентов на основе смеси полимеров применительно к возможной ликвидации аварийного разлива нефти.

Состав сорбента 50/50	Сорбцион- ный объем, V_c	Скорость сорбции, V_i кг/кг/мин	Кратность регенера- ции, n	Кoeffи- циент регенера- ции, $K_{рег}$	Цена 1кг сорбента, долл.США C_1	Кoeffи- циент эффектив- ности приме- нения
ПЭ+ПС	21.8	0.27	10	0.87	1.8	28.5
ПЭНП+УПС	25.0	0.32		0.87	1.8	38.6
ПЭНП+АБС	30.5	0.32		0.84	2.0	41.0
ПА+ПС	30.3	0.38		0.78	2.0	44.9
ПА+УПС	28.7	0.36		0.75	2.0	38.7
ПА+АБС	36.0	0.45		0.71	2.1	54.8
ПП+ПС	26.4	0.33		0.74	2.0	32.2
РПП+ПС	24.2	0.30		0.79	2.0	28.7
ЛПЭНП+ПС	22.4	0.28		0.80	2.0	25.1

определения коэффициента эффективности использования ряда пенополимерных сорбентов, полученных на основе индивидуальных

полимеров и их смесей. Анализируя данные, приведенные в этих таблицах можно установить, что самые высокие коэффициенты эффективности использования приходится на долю пенополимерных сорбентов на основе полимерных смесей. При этом, самые высокие значения этого коэффициента имеют сорбенты на основе смесей ПА+стирольные пластики (таблица-10). Последнее обстоятельство интерпретируется тем, что для сорбентов на основе смеси полимеров характерны, во-первых, высокие значения сорбционной емкости по нефти и скорости сорбции в диффузионном объеме.

Таким образом, разработанные нами формулы (1-7) являются универсальными, так как позволяют с учетом масштаба аварийных разливов быстро определить расходное количество пенополимерных сорбентов, предназначенных для проведения комплекса мероприятий по селективной очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Проведенные исследования позволяют произвести подбор сорбентов с учетом коэффициента эффективности их использования.

Классификация пенополимерных сорбентов, анализ проблемы по разработке критериев их подбора, вывод формул и алгоритмов для расчета количества и типа пенополимерных сорбентов для селективной очистки нефтезагрязненной поверхности, оценка эффективности их применения, в совокупности позволяют приступить к реализации основных технологических концепций по локализации и ликвидации аварийных разливов.

Комплекс технологических мероприятий по очистке водной поверхности включает следующие основные этапы: определение масштаба аварийного разлива, установку боновых ограждений, препятствующих дальнейшему распространению нефтяного загрязнения; распыление сорбентов с помощью гидроэжекторов или гидрантов на водную поверхность; сорбция нефти или нефтепродуктов; сбор нефтенасыщенных сорбентов; центрифугирование и отжим нефти; возвращение сорбентов в рецикл, сбор отжатой после центрифугирования нефти в соответствующие товарные емкости для дальнейшей переработки. Имеющиеся на службе у морских нефтяников различного типа плавсредства – самоходные суда нефтесборщики, сегодня являются основными техническими средствами по сбору нефти и нефтепродуктов с водной поверхности и прибрежных зон. Такие суда оснащены соответствующей технической оснасткой в основном для оперативной установки бонового ограждения, а также, локализации нефтяных разливов и быстрого их сбора. Применение сорбентов для сбора нефти в корне меняет технологические концепции по эффективной ликвидации загрязненных участков. Для увеличения мобильности судов-нефтесборщиков необходимо, чтобы они были оснащены техническими средствами, позволяющими им оперативно распылять, собирать и подвергать регенерации пенополимерные сорбенты. Подобные универсальные и

мобильные суда-нефтесборщики достаточно эффективно по назначению используются в странах США, России, Канады, Италии и Японии.

Разработанные пенополимерные сорбенты не растворяются в воде и не выделяют токсичные вещества в процессе использования, т.е. не представляют какую-либо потенциальную опасность для окружающей среды. На основании этого в принципе можно утверждать о замкнутой экологически безопасной технологии, исключаяющей вторичное загрязнение.

По результатам оценки затрат на использование пенополимеров определяли технико-экономическую эффективность их применения в процессе сорбции 1тн нефти с водной поверхности. После алгебраических преобразований известной формулы получили зависимость, позволяющую оценить затраты на использование сорбентов на водной поверхности:

$$Z = 1.25 \cdot m_n \cdot C_{1\text{кг сорб}} / V_{\text{Дн}} \cdot n$$

где $C_{1\text{кг сорб}}$ – стоимость 1 кг сорбента, в долл.США, $V_{\text{Дн}}$ - коэффициент динамической нефтеемкости сорбента, n - кратность регенерации. С учетом 10-ти кратной регенерации - среди индивидуальных полимеров наибольшие затраты на сбор 1тн нефти имеют сорбенты на основе АБС-сополимеров (35долл.США), а наименьшие – сорбенты на основе ПВХ (27 долл.США).

Из числа сорбентов на основе смесей полимеров сравнительно высокие значения по затратам имеют образцы на основе ПА+АБС (41 долл.США), а наименьшие сорбенты на основе смесей ПЭ+ПС и ПЭ+УПС (35 долл.США). По имеющимся литературным данным, затраты на использование различных полимерных сорбентов для сбора 1тн нефти с водной поверхности изменяются в пределах от 200 до 1500 долл. США. Последнее обстоятельство в полной мере позволяет считать, что предложенные нами сорбенты отличаются высокой сорбционной емкостью, способностью к многократной регенерации, что существенно сказывается на повышении экономической эффективности их использования.

ВЫВОДЫ

1. Для получения технологически совместимых полимерных смесей на основе таких несовместимых пар полимеров, как ПО+стирольные пластики и ПА+ стирольные пластики, были использованы новые типы компатибилизаторов – графтсополимеров: поли(этилен-пр-стирол), поли(этилен-пр-САН), поли(стирол-пр-МА), поли(САН-пр-МА). Образцы графтсополимеров подбирали таким образом, чтобы степень прививки мономера в них составляла 12-54%масс., а молекулярная масса привитых цепей имела значения от 3800 до 42000 при частоте распределения привитых цепей соответственно от 23 до 1.0 на 1000С макроцепи полимерной матрицы.

2. Впервые на основе экспериментальных данных показано, что при использовании ГС в качестве компатибилизатора первостепенное значение приобретает не только степень прививки мономера, но и длина и частота распределения привитых цепей в полимерной смеси. Установлено, что сравнительно лучшими прочностными свойствами обладают полимерные

смеси, где в качестве компатибилизатора использовали ГС с длинными привитыми цепями с $M_n \geq 20000$. Показано, что введение ГС способствует повышению разрушающего напряжения и прочности на изгиб в 4.0-4.5 раза, а ударной прочности в 1.5-2.0 раза, в особенности в образцах с соотношением полимерных компонентов в смеси 40:60 – 60:40.

3. Изучение раздельного влияния ингредиентов и соотношения полимерных компонентов в смеси на их конечные свойства. Установлены оптимальные концентрации сшивающего агента (1.0-1.5 %масс.), гидрофобизатора (5.0%масс), вспенивающего агента (5.0%масс.) и активаторов, при которых достигается максимальный эффект в улучшении свойств полимерной композиции.

4. На примере индивидуальных полимеров и их смесей показано, что с повышением температуры экструзии от 453 до 483 К наблюдается общая тенденция к увеличению диаметра ячейки в 15-20 раз, толщины стенки ячейки в 2.5-3 раза, в результате которого происходит снижение величины объемной массы пенополимера в среднем в 5-15 раз, а числа ячеек в 1 см^3 на 3 порядка. Повышение давления экструзии от 1.5 до 25.0 МПа сопровождается снижением объемной массы в 1.5 раза, диаметра ячеек пенополимера в 3.6 раза и возрастанием числа ячеек в 1 см^3 на 2 порядка.

5. Впервые систематизированы закономерности сорбции нефти и нефтепродуктов гидрофобными и сшитыми пенополимерными сорбентами на основе целого ряда индивидуальных полимеров и их смесей. Доказано, что сорбенты, полученные на основе несовместимых полимерных смесей, характеризуются более высокими значениями сорбционной емкости по нефти (25.0-36.0 кг/кг) по сравнению с величиной этого показателя для исходных полимерных компонентов (9.5-26.0 кг/кг).

6. Впервые установлено, что на пенополимерных сорбентах процесс сорбции нефти и нефтепродуктов протекает избирательно и с высокой селективностью. Высокая эффективность сорбции по нефти и мазуту происходит на сорбентах с объемной массой 20-80 кг/м^3 , по нефтяным маслам (компрессорное, трансформаторное и промышленное) на сорбентах с объемной массой 200-350 кг/м^3 , по дизельному топливу, керосину и автомобильному бензину АИ-93 на сорбентах с объемной массой 400-550 кг/м^3 .

7. Найдено, что пенополимерные сорбенты могут подвергаться многократной регенерации (от 5 до 50 раз), сохраняя при этом значение сорбционной емкости на достаточно высоком уровне. В зависимости от типа пенополимерного сорбента сорбционная емкость по нефти снижается на 10.0-29.0% масс, по нефтяным маслам, керосину, дизельному топливу и автомобильному бензину на 2.0-10.0 % масс.

8. Установлено, что в условиях летнего периода с поверхности нефтяной пленки (в зависимости от ее толщины в пределах 0.2- 5.0 мм) за 24 часа испаряется соответственно 74-44%масс. легких нефтепродуктов. При тех же

условиях из пенополимерного сорбента испаряется всего-лишь 10-12 %масс. нефти.

9. Впервые разработаны классификация и критерии подбора пенополимерных сорбентов, рассмотрены технологические особенности оперативного решения задач по локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Разработаны методологические принципы и алгоритмы для оценки масштаба аварийного разлива, расчета коэффициента динамической нефтеемкости, коэффициента эффективности использования сорбентов и определения их потребного количества для селективной сорбции нефти и нефтепродуктов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1.Кахраманов Н.Т., Сеидов Н.М., Кахраманлы Ю.Н., Алексеева Л.Н.

Исследование совместимости эластомеров различной полярности.

//Химические проблемы, 2004, №3, 67-72.

2.Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния кажущейся плотности и кратности регенерации полимерного сорбента на его сорбционную емкость. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009, т.10, №3-4 (39-40), с. 299-304.

3. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния кратности регенерации и плотности пенополимерных сорбентов на основе УПС на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам. //Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. **Москва**, 2010, №1, с.30-35.

4. Кахраманлы Ю.Н. Обзор состояния проблемы использования сорбентов для сбора нефтепродуктов при аварийных ситуациях.

//Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2010, №9, с. 77-82.

5. Кахраманлы Ю.Н. Сорбенты на основе пенополиолефинов для сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности при аварийных разливах. //Нефтегазовое дело. **Уфа**. 2010, т.8, №1, с.74-80.

6. Кахраманлы Ю.Н. Изотермы сорбции нефти и нефтепродуктов пенополивинилхлоридом. //Нефтепереработка и нефтехимия, **Москва**. 2010, №12, с.42-45.

7. Кахраманлы Ю.Н. Современные пенополимерные сорбенты для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. //Вода: химия и экология, **Москва**. 2010, №12, с.35-40.

8. Кахраманлы Ю.Н. Однокомпонентные интегральные пенополимерные сорбенты для сорбции нефтепродуктов. //Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. **Москва**. 2010, №3, с.38-43.

9. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г. Некоторые аспекты повышения

- сорбционной способности пенополимерных суперсорбентов применительно к очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. /Тезисы докл. X-я международная конференция «Высокие технологии и фундаментальные исследования». 9-11 декабря 2010г. Санкт-Петербург, т.4, с.147-148.
- 10. Кахраманлы Ю.Н., Алыев М.Ю., Юзбашева Л.Н., Пашаев М.Р.** Исследование влияния технологических параметров экструзии на макроструктуру пенополимеров. //Азербайдж. химич. журн. 2010, №3, с.102-107.
- 11. Кахраманлы Ю.Н., Гаджиева Р.Ш.** Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе ударопрочного полистирола. //Азербайдж. нефтяное хозяйство. 2011, №2, с.68-72.
- 12. Кахраманлы Ю.Н., Алиева Н.Т., Мамедханова С.А.** Пенополимерные сорбенты – перспективные материалы для селективной очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. /Тезисы докл. «ЭКОБЕЗОПАСНОСТЬ-2011», 2-я нефтегазовая конференция, г.Москва, 26. 04. 2011, с.41-44.
- 13. Кахраманлы Ю.Н.** Состояние проблемы по модификации и исследованию несовместимых полимерных композиционных материалов. /Тезисы докл. XI-я Международная конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». Санкт-Петербург, 25-27 апреля 2011г., т.4, с.185-186.
- 14. Кахраманлы Ю.Н.** Пенополимерные сорбенты на основе АБС-сополимера для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. //Известия ВТУЗ Азербайджана. АГНА. 2011г., т.13, №2, с.68-76.
- 15. Кахраманлы Ю.Н.** Сорбент на основе ППВХ для очистки нефтезагрязненной грунтовой поверхности. //Ученые Записки. Национ. Авиацион. Академия, 2011г., №1, с.50-58.
- 16. Кахраманлы Ю.Н., Алиева Н.Т.** Пенополиамид сорбент для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. //Вода: химия и экология, Москва. 2011, №6, с. 70 -75.
- 17. Qəhrəmanlı Y.N., Əsəmov K.Y., Qəhrəmanov N.T.** Suyun səthindən neft və neft məhsullarının yığılması üçün sorbent. /Azərbaycan patenti i 2012 0040, 20.11.2009 il.
- 18. Кахраманлы Ю.Н., Билалов Я.М.** Исследование свойств несовместимых полимерных смесей модифицированных компатибилизатором. //Пластические массы, Москва. 2011, №6, с.53-58.
- 19. Кахраманлы Ю.Н., Пашаев М.Р., Алыев М.Ю.** Влияние объемной массы различных типов пенопластов на их прочностные свойства. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2011, т.12, №1,

с.34-41.

20. Кахраманлы Ю.Н., Юзбашева Л.Н., Фараджев Г.М.

Пенополиуретан - сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. //Азербайдж. химич. журн. 2011, №2, с.67-72.

21. Kakhramanly Y.N. Study of the sorption of petroleum and petrochemicals from the water surface by polystyrene foam-based sorbents.

//Petroleum Chemistry. 2011, Vol.51, No.5, p.386-390.

22. Кахраманлы Ю.Н., Аджамов К.Ю. Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами при аварийных разливах на поверхности грунта. //Тезисы докл.

Международная научно-техническая конференция «Нефть и газ Западной Сибири», посвященная 55-летию ТИИ-ТюмГНГУ, 12-14.10.2011г., Тюмень, с.321-324.

23. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г. Исследование влияния компатибилизатора на совместимость и прочностные свойства полимерных смесей на основе ПА и стирольных пластиков.

/Тезисы докл. Республиканская научная конференция посвященная 85-летнему юбилею академика Т. Шахтагинского, 27-28 октябрь 2011г., с.259-261.

24. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г. Высокоэффективные полимерные сорбенты для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. /Тезисы докл. Республиканская научная конференция, посвященная 85- летнему юбилею академика Т. Шахтагинского, 27-28 октябрь 2011г., с.275-278.

25. Gakhramanly Y.N., Gadjeva R.Sh. Environment control in oil-producing countries is a global ecological problem./Тезисы докл. **DAS INTERNATIONALE SYMPOSIUM “Ökologische, technologische und rechtliche aspecte der lebensversorgung” EURO-ECO 2011.** Hannover, Germany. On November, 21-22st, 2011, p. 34-35.

26. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Ахундов Э.А., Мустафаев С.А.

Закономерности сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси полипропилена и СКЭПТ. //Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, Москва, 2011, №3, с.25-29.

27. Kakhramanly Y.N., Gadzhieva R.Sh. Sorption properties of sorbents based on polyvinylchloride foam.//Chemistry and technology of fuels and Oils. 2012 (January), Vol. 47, No.6, p.464-469.

28. Кахраманлы Ю.Н., Халилов Э.Н., Ахмедов В.Н., Алыев М.Ю.

Создание композиционных материалов на основе несовместимых полимерных смесей ПЭ и УПС. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2011, №4, с.272-279.

29. Gakhramanly Y.N., Khalilov E.N. Ecological problems of petroleum industry at modern stage. // Proceedings of the

International Congress “Natural cataclysms –global problems of the modern civilization.” Geocataclysm – 2011, Istanbul, **Turkey**, 19-21 September, 2011, p. 573-577.

30. Кахраманлы Ю.Н. Особенности сорбции нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси ПЭ с АБС –пластиком. //Вода: химия и экология, **Москва**. 2012. №1. С.65-70.

31. Кахраманлы Ю.Н., Билалов Я.М., Азизов А.Г. Прочностные свойства несовместимых полимерных смесей на основе полиамида и полистирола. //Пластические массы, **Москва**, 2012, №2, с.7-11.

32. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Алиева Р.В. Физико-химические свойства пенополимеров. /Тезисы докл. Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки и образования», Россия, г. **Чебоксары**, 19-20.04.2012г., с. 40.

33. Кахраманлы Ю.Н., Мартынова Г.С. Компатибилизаторы для несовместимых полимерных смесей на основе ПА и полимеров стирола. /Тезисы докл. Всероссийская конференция «Современные проблемы химической науки и образования», Россия, г. **Чебоксары**, 19-20.04.2012г., с.41.

34. Кахраманлы Ю.Н., Гаджиева Р.Ш., Мамедханова С.А., Алиева Р.Т. Технологические решения, связанные с очисткой нефтезагрязненной грунтовой поверхности. /Тезисы докл. ЭКОБЕЗОПАСНОСТЬ – 2012. Третья нефтегазовая конференция. Москва, 24.04. 2012, с.41-44.

35. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Кулиев Р.В., Мартынова Г.С. Макроструктура и физико-химические свойства пенополимеров. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2012, №1, с.87-96.

36. Кахраманлы Ю.Н. Критерии подбора пенополимерных сорбентов в процессе локализации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности, //Вода: Химия и Экология, **Москва**, 2012г., №5, с.70-75.

37. Кахраманлы Ю.Н., Мамедханова С.А. Сорбционная очистка нефтепродуктов с водной поверхности. /Тезисы докл. XIII-я международная научно-практическая конференция. «Высокие технологии, экономика, промышленность», **Санкт-Петербург**, 24-26 май 2012 г., т.1, с.294-296.

38. Кахраманлы Ю.Н. Физико-механические свойства несовместимых полимерных смесей на основе ПЭ и АБС-пластика. //Химические проблемы, 2012, №1, с.83-87.

39. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизатора на физико-механические свойства полимерной композиции. /Тезисы докл. Республиканская научная конференция, посвященная 100 летнему юбилею академика

- А.М. Кулиева, июнь 2012г., ИХП, Баку, с.68.
- 40. Кахраманлы Ю.Н.** Классификация пенополимерных нефтяных сорбентов, //Вода: химия и экология, **Москва**, 2012, №7, с.39-43.
- 41. Кахраманлы Ю.Н., Мартынова Г.С.** Влияние графтсополимера на структуру и свойства несовместимых полимерных смесей на основе рандом полипропилена и стирольных пластиков. /**Тезисы докл.** Материалы за VIII международна научна практична конференция «Новината за напреднама наука-2012», г.**София**, 17-25 май 2012, с.55-57.
- 42. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Алиева Р.В.** Совместимость и прочностные свойства полимерных смесей на основе ПА и УПС. //Известия ВТУЗов Азербайджана, 2012, №2, (78), с.26-30.
- 43. Кахраманлы Ю.Н., Халилов Э.Н., Пашаев М.Р., Алыев М.Ю.** Совместимость и свойства композиционных материалов на основе ПА с АБС пластиком. //Азербайдж. химич. журн, 2012, №2, с. 110-115.
- 44. Кахраманлы Ю.Н., Халилов Э.Н., Ахмедов В.Н., Алыев М.Ю.** Физико-механические свойства пенополимеров на основе смеси полимеров. //Химические проблемы, 2012, №2, с. 248-251.
- 45. Кахраманлы Ю.Н.** Особенности сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смесей полиэтилена с полимерами стирола. //Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2012, №9, с. 47-52.
- 46. Qəhrəmanlı Y.N.** Suyun səthindən neft və neft məhsullarının yığılması üçün sorbent. /**Azərbaycan patenti**, i 2013 0015, dərc olunub Bülleten №3, C02, 30.09. 2013 il.
- 47. Qəhrəmanlı Y.N.** Polimer kompozisiyası. /**Azərbaycan patenti**, i 2013 0016, dərc olunub Bülleten №3, C08, 30.09.2013 il.
- 48. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Халилов Э.Н.** Влияние концентрации швивающего агента и гидрофобизаторов на физико-механические свойства полимеров. //Elmi Məcmuələг. Milli Aviasiya Akademiyası, 2012, Cil.,14, №2, s. 30-36.
- 49. Кахраманлы Ю.Н.** Сорбционные особенности интегральных пенополимерных сорбентов. /**Тезисы докл.** VIII Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, ИНХП, Баку, 3-6 октября 2012, с. 339.
- 50. Кахраманлы Ю.Н.** Пенополимерные материалы на основе смеси полимеров – высокоэффективные сорбенты нефти и нефтепродуктов. /**Тезисы докл.** VIII Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, ИНХП, Баку, 3-6 октября 2012, с. 359.
- 51. Кахраманлы Ю.Н.** Влияние окружающей среды на процесс старения нефти и закономерность ее сорбции пенополимерными сорбентами. /**Тезисы докл.** Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». г.Новочечобоксарск. ЧГУ им. И.Н. Ульянова, 25-26 октября 2012г, с.55.

- 52. Кахраманлы Ю.Н.** Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решения. (**Монография**). Баку: Элм, 2012г., 305с.
- 53. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Халилов Э.Н., Ахмедов В.Н.** Деформационно-прочностные свойства несовместимых полимерных смесей на основе линейного полиэтилена низкой плотности и полистирола. //Химические проблемы. Баку, 2012, №4, с.511-515.
- 54. Кахраманлы Ю.Н.** Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. (**Монография**). Баку: Элм, 2013,152с.
- 55. Кахраманлы Ю.Н.** Новые подходы и методологические принципы расчета количества нефтяного сорбента необходимого для очистки водной поверхности при аварийных разливах.//Вода: Химия и Экология, **Москва**, 2013, №3, с.81-87.
- 56. Кахраманлы Ю.Н.** Экологические проблемы нефтяной промышленности и сорбционные методы очистки нефтезагрязненной водной поверхности.//I-international Chemistry and Chemical Engineering Conference, 17-21 april, 2013, Baku, Azerbaijan, p.738-747.
- 57. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г.** Влияние процесса старения нефти на сорбционную емкость различных типов пенополимерных сорбентов. //Азербайджанский химич. журн. 2013, №2, с.34-38.
- 58. Кахраманлы Ю.Н.** Современные подходы к проведению комплекса исследований по очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. /**Тезисы докл.** Международная научно-практическая конференция с участием государств СНГ «Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека», **Минск**, 15-16 мая 2013, с.226-230.
- 59. Кахраманлы Ю.Н.** Проблемные вопросы технологической совместимости полимеров./**Тезисы докл.** Международная конференция «Теория и практика современной науки». 2013г.,27-28 июня, **Москва**.
- 60. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г.** Закономерности сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе рандом полипропилена //Москва.Химия и технология топлив и масел, 2013, №6, с.53-56.
- 61. Qəhrəmanlı Y.N.** Suyun səthindən neft və neft məhsullarının yığılması üçün polimer sorbent./ **Azərbaycan patenti, i 2014 0022**, dərc olunub Bülleten №3, 30.09.2013il.

Автор выражает свою глубокую благодарность научному консультанту академику НАН Азербайджана, д.х.н.,проф. А.Г.Азизову за ценные советы и постоянное внимание к данной работе.

Автор выражает свою искреннюю благодарность всем сотрудникам и коллегам АГНА, ИНХП и МНТК «Интергео-Тетис» за поддержку, содействие и участие в выполнении поставленных целей диссертационной работы.

Yunis Nəcəf oğlu Qəhrəmanlı

«Neft və neft məhsullarının selektiv sorbsiyası üçün yeni tip köpüklənmiş polimer super sorbentlərinin alınması və tədqiqi»

XÜLASƏ

Dissertasiya işində yüksəkeffektivli köpüklənmiş polimer sorbentlərinin alınması üçün nəinki fərdi polimerlər, həm də uyğunlaşmayan polimerlər əsasında müxtəlif tip polimer qarışıqları istifadə edilirdi. İstifadə olunan qarışıqlar poliolefin (PO) və stiro polimerləri, və həm də poliamid (PA) və stiro polimerləri əsasında alınmışdır. Qeyd olunan polimer qarışıqlarının texnoloji səviyyədə uyğunlaşmasını və mexaniki xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədilə kompatibilizatorlardan istifadə edilirdi. Kompatibilizator qarışdırılan komponentlərin tərkibində olan makrozəncirlərin fraqmentlərindən ibarət calaq sopolimeridir (CS). Uyğunlaşmayan polimer qarışıqlarının fazalararası sahəsində baş verən proseslərin öyrənilməsinə müasir yanaşmalar sərhədyanı zonalarda monomolekulyar qatının əmələ gəlməsində calaq sopolimerlərinin rol və yerini irəlicədən müəyyən edən əsas meyarları aşkar etməyə imkan verdi. Müəyyən edilib ki, modifikasiya olunmuş polimer kompozisiyalar kifayət qədər yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malikdirlər. Fərdi polimerlər və onların qarışıqları əsasında alınmış köpüklənmiş polimer materiallarının həcm kütləsi, makroquruluş və mexaniki xassələrinə ekstruziya və təzyiq altında tökmənin texnoloji rejiminin təsiri tədqiq edilib. İlk dəfə olaraq müəyyən edilib ki, köpüklənmiş polimer sorbentlər üzərində gedən neft və neft məhsullarının sorbsiyası prosesi yüksək seçiciliyə malikdir. Sorbsiya prosesinin yüksək effektivliyi neft və mazut üzrə həcm kütləsi $20-80\text{kg/m}^3$ olan sorbentlərdə, neft yağları (kompresor, transformator və industrial yağları) üzrə həcm kütləsi $250-350\text{kg/m}^3$ olan sorbentlərdə, avtomobil benzini Aİ-92 və dizel yanacağı üzrə həcm kütləsi $400-550\text{kg/m}^3$ olan sorbentlərdə əldə edilir. İlk dəfə olaraq köpüklənmiş polimer sorbentlərinin təsnifatı, onların seçim meyarları işlənilib hazırlanmış, neft və neft məhsullarının qəza daşmalarının lokalizasiyası və aradan qaldırılması məsələlərinin operativ həlli yollarının texnoloji xüsusiyyətlərinə baxılıb. Qəza daşmalarının miqyasının qiymətləndirilməsi, dinamik neft tutumu və sorbentlərin istifadə edilmə effektivliyi əmsallarının hesablanması, neft və neft məhsullarının selektiv sorbsiyasının aparılmasına tələb olunan sorbentlərin lazımı miqdarının müəyyən edilməsi üçün metodoloji prinsip və alqoritmlər işlənilib hazırlanıb.

Beləliklə, dissertasiya işində əvvəlcədən təyin olunmuş makroquruluşa malik köpüklənmiş polimer sorbentlərinin işlənilib hazırlanması və onların sorbsiya xassələrinin tədqiqi üzrə kompleks məsələlərin öyrənilməsi, neft və neft məhsulları üzrə super sorbentlərin alınmasının yeni və perspektiv imkanlarını aşkar etdi.

Gahramanli Yunis
**Obtaining and researching of new types of polymeric supersorbents for
selective sorption of petroleum and petroleum products**

ABSTRACT

The individual polymers and polymer blends on basis of various types of incompatible polymers were used in the thesis for an obtaining of highly effective foamed polymeric sorbents. Used polymer blends were obtained on basis of blends of polyolefins with styrol polymers and of polyamide with styrol polymers. The compatibilizers were used for an improving of technological compatibility and mechanical properties of polymeric blends. Compatibilizer is a graft copolymer which contains in its main and graft chain the fragments of macrochains of blended polymers. The modern approaches to studying of processes which occur in a interphase area of incompatible polymeric blends make it possible to reveal criteria which predetermine a role and a place of graft copolymers in formation of a monomolecular layer in the frontier zones. It is ascertained that modified polymer materials have rather high physical-mechanical properties. The influence of technological conditions of extrusion and pressure die casting upon volume weight, macrostructure and mechanical properties of foamed polymeric materials on basis of individual polymers and their blends is researched. For the first time it is ascertained that the sorption processes of petroleum and petroleum products with application of foamed polymeric sorbents occur with high selectivity. Sorption processes of a petroleum and black oil on sorbents with volume weight 20-80kg/m³, of petroleum oils on sorbents with volume weight 250-350kg/m³ and of diesel fuel and gasoline on sorbents with volume weight 400-550kg/m³ occur most effectively. For the first time classification and criteria of selecting of foamed polymeric sorbents were developed. The technological features of an undertake urgent measures to isolation and elimination of accidental oil spills also were studied. The methodological principles and algorithms for estimation of scale of accidental oil spills, for calculation of coefficient of dynamical oil capacity and coefficient of efficiency of sorbent using and for a determining of necessary amounts of sorbents for selective sorption of petroleum and petroleum products are developed.

Thus the new perspective possibilities for a developing and obtaining of foamed polymeric sorbents with predetermined macrostructure were identified and work package for a researching of their sorptive properties was also studied in the thesis.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
POLİMER MATERIALLARI İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

YUNİS NƏCƏF OĞLU QƏHRƏMANLI

**NEFT VƏ NEFT MƏHSULLARININ SELEKTİV SORBSİYASI
ÜÇÜN KÖPÜKLƏNMİŞ POLİMER SUPER SORBENTLƏRİNİN
YENİ TIPLƏRİNİN ALINMASI VƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 2304.01 – “Makromolekullar kimyası”
2391.01 – “Ekoloji kimya”

Texnika elmləri doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2015