

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГЕЛЕЙ СОЛЬВАТОВ ТЕТРААЛКИЛБОРАТОВ ЛИТИЯ

З.Т. Дмитриева, В.Г. Бондалетов*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

*Томский политехнический университет

E-mail: ztd@ipc.tsc.ru

Исследованы механическая, термическая и седиментационная устойчивость надмолекулярной структуры углеводородных гелей сольватов $[B(OR)_4]_L \cdot nXR$ ($X = HNR, OR, HO$) в зависимости от химической природы сольватирующего агента и мольного соотношения комплекс : сольватирующий агент, концентрации наполнителя и температуры в условиях деформационного сдвига. Обсужден механизм образования надмолекулярной структуры гелевой матрицы в углеводородных растворах комплексных тетраалкилборатов лития и их сольватов.

Ключевые слова:

Структурирование углеводородных жидкостей, надмолекулярные структуры, алкилбораты лития, вязкость, седиментационная устойчивость, сольватирующий агент.

Key words:

Structuring hydrocarbon liquids, permolecular structures, lithium alkyl-borates, viscosity, sedimentation stability, solvating agent.

Введение

Проблема структурирования углеводородных жидкостей имеет большое значение в технологии гидравлического разрыва малопроницаемых газ- и нефтенесущих пластов. Вязкоупругие тиксотропные жидкости и гели используют для транспортирования дисперсного (расклинивающего) материала в образованные каналы с целью увеличения фильтруемости пластов [1, 2]. Известно, что комплексы $[B(OR)_4]Li$ полиассоциируют в углеводородных растворах с образованием вязкоупругих жидкостей и гелей [3]. Вязкоупругость, характеризующая устойчивость надмолекулярной структуры растворов и гелей комплексов к термомеханической деформации, зависит от длины и количества алкильных фрагментов (R). В полиассоциатах тетраалкилборатов лития ион лития имеет две вакантные координационные связи. Используя электронный дефицит лития можно увеличить число алкильных групп сольватацией комплекса (К) электронодонорными соединениями с целью улучшения реологических свойств жидкости: тиксотропности, вязкоупругости, механической и термической стабильности гелей.

В данной работе исследована структурирующая способность сольватов комплексов в растворе дизельного топлива (ДТ), устойчивость надмолекулярной структуры гелей методами реометрии и седиментации наполнителя (проппанта), определены реологические константы и энергия активации вязкого течения для гелей в условиях предельных сдвиговых деформаций при молекулярных соотношениях К : СА = от 1 : 0 до 1 : 2,5 (где СА – сольватирующий агент) в интервале температур от 20 до 140 °С. В качестве структурообразователей были выбраны смеси комплексов $[t-C_4H_9OB(OR)_3]Li$ четного ряда, где R = C₆ – 0,4; C₈ – 46,3; C₁₀ – 52,3, C₁₂ – 1,0 мас. %, а в качестве сольватирующих соединений исследованы спирты, эфиры, амины:

$n-C_8H_{17}OH$, $n-C_{10}H_{21}OH$, $(n-C_8H_{17})_2O$, $(n-C_{10}H_{21})_2O$, $(n-C_8H_{17})_2NH$, $(n-C_{10}H_{21})_2NH$. Выбор СА осуществляли с учетом их электронодонорных свойств и структурного соответствия с алкильными группами исходных комплексов $[t-C_4H_9OB(OR)_3]Li$ (R = $n-C_8H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$). Было обнаружено, что с увеличением мольного содержания сольватирующего агента вязкость гелей всех сольватов комплексов стремительно нарастает, достигая максимального значения (198...325 Па·с) при К : СА = от 1 : 1 до 1 : 2,0 (рис. 1). Вязкость гелей исходных К в этих же условиях составляет 7...48 Па·с. При молекулярном соотношении К : СА выше 1 : 2 вязкость гелей сольватов снижается. Избыток СА разрушает надмолекулярную структуру (НС) геля.

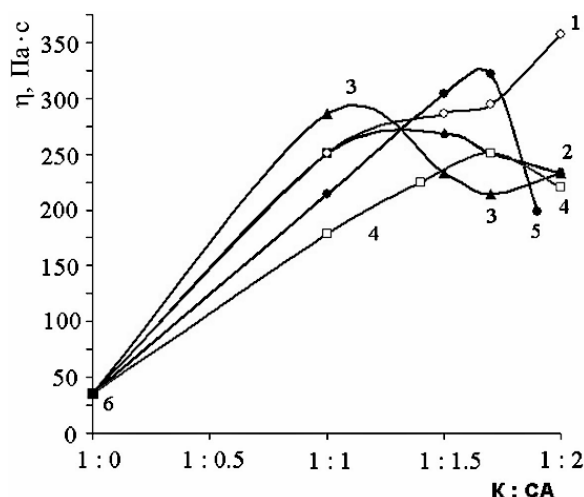


Рис. 1. Изменение эффективной динамической вязкости гелей (η) сольватов комплексов в зависимости от СА и К : СА при концентрации К=2,0 мас. %, СА: 1) $HN(C_8H_{17})_2$; 2) смесь ROH; 3) $O(C_{10}H_{21})_2$; 4) $C_8H_{17}OH$; 5) $O(C_8H_{17})_2$, 6) $[t-C_4H_9OB(OR)_3]Li$

Сольваты комплексов с диалкиловыми эфирами и жирными спиртами максимально увеличива-

ют вязкоупругость гелей дизельного топлива в интервале молекулярных соотношений $K : CA$ от 1,2 до 1,7 (рис. 1, кривые 2–5), а сольваты комплексов с диалкилами плавно увеличивают ее во всем интервале молекулярных соотношений $K : CA = 1 : 1 \dots 1 : 2$ (рис. 1, кривая 1). Таким образом, сольваты комплексов в дизельном топливе значительно увеличивают вязкоупругость гелей в сравнении с гелями несольватированных комплексов (рис. 1, точка б), полученных в одинаковых условиях. Более того, превышение вязкоупругости гелей сольватированных комплексов сохраняется во всем диапазоне скоростей деформационного сдвига ($\dot{\gamma}$) от 0,17 до 1312 c^{-1} (рис. 2). В интервале молекулярных соотношений $K : CA$ от 1 : 0 до 1 : 2,5 показатель не-ньютоновского поведения структурированного ДТ уменьшается от 0,38 до 0,16.

Эффект нарастания динамической вязкости и сдвигового напряжения τ гелей сольватированных комплексов зависит от природы электронодонорного соединения и молекулярного соотношения $K : CA$. Комплексы тетраалкилборатов лития, сольватированные соединениями, молекулы которых содержат по две алкильные группы (диалкиловые эфиры, диалкиламины), повышают вязкоупругость гелей более, чем спиртовые сольваты комплексов. Однако, гели спиртовых сольватов комплексов оказывают наибольшее упругое сопротивление деформациям, особенно в сравнении с гелями эфирных сольватов (рис. 2). Гели спиртовых сольватов в области предельных сдвиговых деформаций (200 Па) текут с повышением вязкости (рис. 2, кривая 1), а вязкость гелей сольватов с дицилловым эфиром устойчива лишь до 75...100 Па (рис. 2, кривая 3).

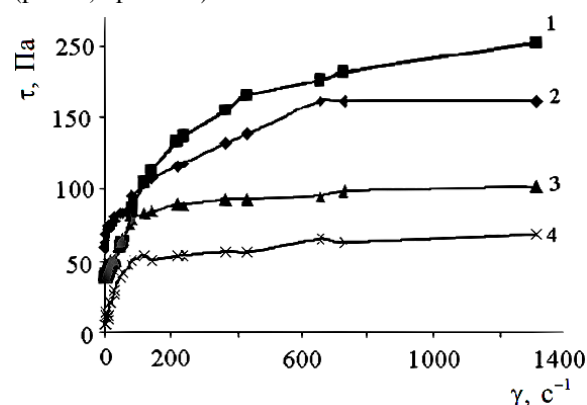


Рис. 2. Кривые вязкоупругого течения гелей комплексов и их сольватов при $K : CA = 1 : 2$; CA : 1) смесь ROH ; 2) $HN(C_8H_{17})_2$; 3) $O(C_{10}H_{21})_2$; 4) $[t-C_4H_9OB(OR)_3]Li$

Хотя эффективная вязкость гелей $[t-C_4H_9OB(OR)_3]Li \cdot 2HNR_2$ выше вязкости (рис. 1, кривая 1) гелей спиртовых сольватов (кривая 2), при механической деформации и нагревании гелей она снижается до значений вязкости, характерных для гелей спиртовых и эфирных сольватов (рис. 3, кривые 2–4). Гели спиртовых сольватов комплексов до 80 °С текут с высокой и постоянной вязко-

стью, но с более низкой энергией активации (рис. 4, кривая 3), чем гели аминных и эфирных сольватов (кривые 2 и 4).

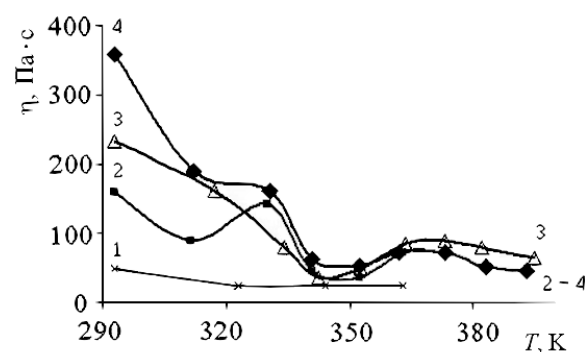


Рис. 3. Изменение вязкости гелей сольватов комплексов при $K : CA = 1 : 2$, $K=2,0$ мас. % в зависимости от температуры: 1) $[t-C_4H_9OB(OR)_3]Li$; CA : 2) $O(C_8H_{17})_2$, 3) смесь ROH , 4) $HN(C_8H_{17})_2$

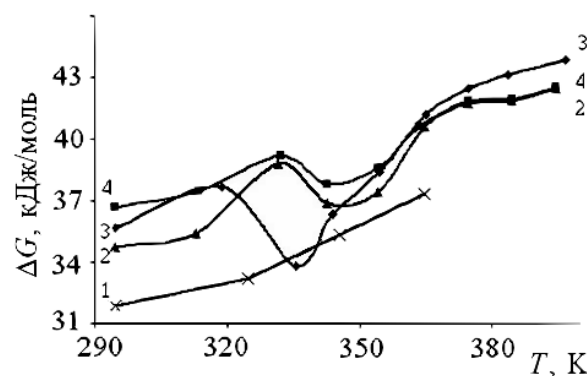


Рис. 4. Изменение энергии активации упруговязкого течения гелей (ΔG) сольватов комплексов при $K : CA = 1 : 2$, $K=2,0$ мас. % в зависимости от температуры: 1) $[t-C_4H_9OB(OR)_3]Li$; CA : 2) $O(C_8H_{17})_2$, 3) смесь ROH , 4) $HN(C_8H_{17})_2$

Для исследования седиментационной устойчивости наполнителя в гелях ДТ были отобраны частицы пропанта с диаметром 0,8 мм и массой 0,003 г. Оседание одиночной частицы с поверхностного слоя геля и наполнителя в объеме геля измеряли в стеклянных цилиндрах, помещенных в масляный термостат из прозрачного стекла. Результаты седиментации наполнителя в объеме гелей комплексов в зависимости от концентрации комплекса и молекулярного соотношения $K : CA$ представлены на рис. 5. При концентрации сольватированного диоксиламином комплекса 2 мас. % и молекулярном соотношении $K : CA = 1 : 1,5$ седиментационная устойчивость наполнителя в их гелях увеличивается максимально (рис. 5, а, кривая 4). Однако продолжительность седиментационной устойчивости наполнителя в этом случае ниже, чем в геле несольватированного комплекса при $K = 3$ мас. % (рис. 5, а, кривая 5) и значительно ниже этого же параметра в одинаковых условиях структурирования для гелей комплекса, сольватированного смесью спиртов (рис. 5, б, кривая 5).

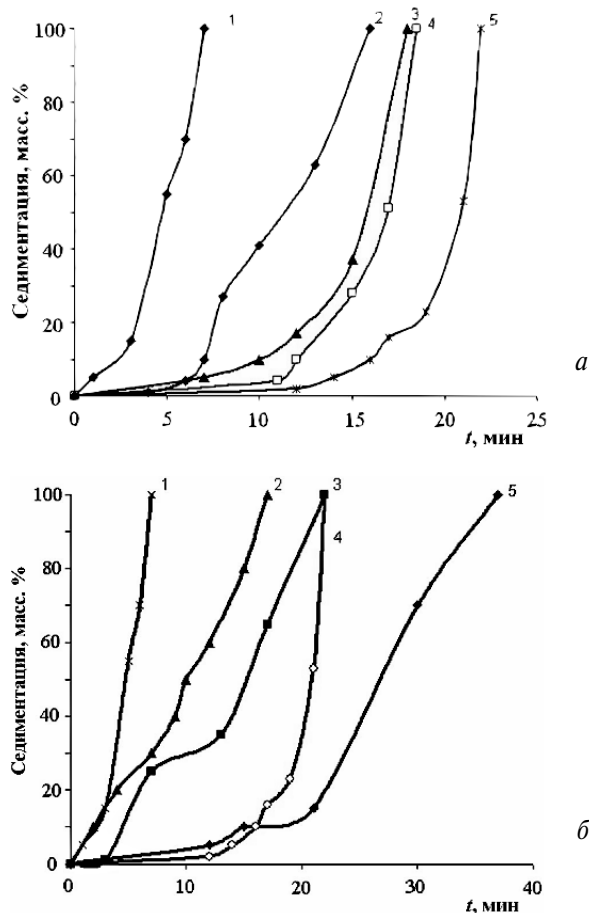


Рис. 5. Седиментационная устойчивость наполнителя (20 мас. %) при 90 °С в дизельном топливе, структурированном трет-бутилтриалкилборатом лития (2,0 мас. %) и его сольватом: а) с диоксиламином при молекулярных соотношениях К : СА 1) 1 : 0; 2) 1 : 2,0; 3) 1 : 1,0; 4) 1 : 1,5 при К = 3 мас. %; 5) 1 : 0 при К = 2 мас. %; б) со смесью спиртов состава: $C_6 - 0,4$, $C_8 - 46,3$, $C_{10} - 52,3$, $C_{12} - 1,0$ при разных молекулярных соотношениях К : СА: 1) 1 : 0; 2) 1 : 2,0; 3) 1 : 1,0; 4) 1 : 0 при К = 3 мас. %; 5) 1 : 1,5

Характер изменения седиментационной устойчивости проппанта в гелях в зависимости от природы сольватирующего агента и молекулярного соотношения К : СА хорошо согласуется с кривыми упруговязкого течения гелей сольватов комплексов (рис. 2). Спиртовые сольваты комплексов эффективнее повышают седиментационную устойчивость наполнителя (рис. 5, б), потому что они образуют более упругие гели (рис. 2, кривая 1) в сравнении с диоксиламиновыми сольватами (кривая 2). Продолжительность седиментационной устойчивости 20 мас. % наполнителя при 90 °С в гелях спиртовых сольватов в 2 раза выше (рис. 5, б), чем в гелях диоксиламиновых сольватов комплексов, что подтверждает высокие вязкоупругие свойства и тиксотропность надмолекулярной структуры гелей спиртовых сольватов тетраалкилборатов лития.

В отличие от других сольватов спиртовые сольваты комплексов в углеводородных жидкостях по реологическим свойствам образуют более упругие

гели, что обеспечивает их устойчивость в условиях термомеханической деформации. Надмолекулярная структура спиртовых сольватов комплексов при деформации их гелей легче развивает и накапливает упругую энергию за счет образования более лабильных внутримолекулярных водородных связей и высокой скорости релаксации структуры гелей. Это дополнительно подтверждается значительными константами скорости седиментации наполнителя в гелях сольватов комплексов (табл. 1) и хорошо согласуется с результатами седиментационной устойчивости наполненных композиций (рис. 5).

Таблица 1. Изменение константы скорости (k , c^{-1}) седиментации наполнителя (20 мас. %) в гелях сольватов комплексов при 90 °С и концентрации комплекса 2,0 мас. % в зависимости от природы СА и К : СА

| СА | К : СА | | | |
|--|--------|---------|---------|---------|
| | 1 : 0 | 1 : 1,0 | 1 : 1,5 | 1 : 2,0 |
| Диоксиламин | 0,50 | 0,26 | 0,39 | 0,34 |
| Смесь спиртов $C_4 - 0,4$, $C_8 - 46,3$, $C_{10} - 52,3$, $C_{12} - 1,0$ мас. % | 0,50 | 0,20 | 0,12 | 0,14 |

Таблица 2. Седиментация проппанта в геле ДТ на основе комплекса, сольватированного смесью спиртов при соотношении К : СА = 1 : 2, концентрации К = 2,0 мас. % и СС = 1,85 мас. % в зависимости от температуры и концентрации наполнителя

| Температура наполненной композиции, °С | 50 % / 30 % наполнителя | |
|--|---|-------------------------------------|
| | Количество седиментированного проппанта, мас. % | Продолжительность седиментации, мин |
| 70 | 0,0/1,0 | 25/9 |
| 80 | 6,7/10,0 | 10/10 |
| 85 | 11,6/12,4 | 15/10 |
| 90 | 5,0/2,7 | 10/19 |
| 95 | 10,0/1,0 | 10/6 |
| 105 | 16,7/4,0 | 15/20 |

С увеличением содержания наполнителя от 30 до 50 мас. % в гелях спиртовых сольватов комплексов седиментационная устойчивость наполненной композиции повышается во всем диапазоне температуры (табл. 2). По визуальным наблюдениям при 50 %-ном наполнении композиции проппантом адгезия геля по стеклу уменьшается значительно в сравнении с 30 %-ным наполнением. Под воздействием адсорбционной поверхности проппанта гель в наполненной композиции сжимается и, по видимому, за счет этого эффекта седиментационная устойчивость песка повышается. На основании уменьшения адгезии геля в наполненной композиции можно сделать предположение, что это понижает энергию, необходимую для закачки композиции в канал (разрыв) пласта.

Показатели седиментации одиночной частицы проппанта в дизельном топливе, структурированном смесью комплексов и их сольватами, определены в зависимости от концентрации гелеобразователей в интервале температур от 70 до 142 °С (табл. 3). С увеличением содержания смеси комплексов, их спиртовых и диоксиламиновых сольва-

тов седиментация (оседание) одиночной частицы пропанта замедляется, а температурный интервал седиментационной устойчивости частицы становится шире.

Таблица 3. Изменение скорости оседания S , см/мин, одиночной частицы наполнителя в структурированном дизельном топливе в зависимости от концентрации комплекса (К), смеси спиртов (СС), диоктиламина (ДОкАм) в комплексных сольватах при соотношении $K : CA = 1 : 2$

| Температура геля, °С | Концентрация, мас. % | | | | | |
|----------------------|----------------------|------------|--------------------|--------------|-----------------------|----------|
| | К | | в сольвате, К + СС | | в сольвате, К + ДОкАм | |
| | 1,7 | 2,0 | 1,7+0,95 | 2,0+1,10 | 1,7+1,57 | 2,0+1,85 |
| 70...75 | 2,0 | 1,1 | 0,2 | 0 | 0,5 | 0 |
| 80...85 | 3,0 | 1,3 | 0,3 | 0,1 | – | – |
| 90...93 | 5,5 | 5,4 | 0,9 | 0,4 (1,4)** | 4,6 | 1,5 |
| 100...103 | 8,8 (2,7)* | 6,3 | 2,4 | 1,8 (4,0)** | 9,1 | 6,3 |
| 106...110 | 13,6 | 7,2 (5,8)* | 10,7 | 2,6 (4,5)** | 13,5 | 10,7 |
| 119...120 | 22,6 | 18,0 | 17,9 | 11,0 (7,4)** | 17,9 | 15,2 |
| 130...131 | – | 34,7 | – | 20,1 (12,3)* | – | 29,8 |
| 139...142 | – | – | – | 16,2 (6,2)* | – | – |

Второе определение оседания частицы в геле: *через 1 сутки, **через 2 суток

Структура гелей спиртовых сольватов комплексов в сравнении с гелями диоктиламиновых сольватов и гелями несольватированных комплексов соответствует наибольшей устойчивости одиночной частицы пропанта к седиментации в интервале температур от 70 до 120 °С. В отличие от диоктиламиновых сольватов и несольватированных комплексов спиртовые сольваты в растворе дизельного топлива образуют более термостабильные гели и соответственно наиболее термоустойчивые наполненные композиции на их основе. Обнаружено, что термическая обработка гелей комплексов и гелей сольватов комплексов в течение 1,0...1,5 ч с постепенным повышением температуры до 140 °С с шагом 3...10 градусов значительно улучшает показатели седиментации одиночной частицы песка даже после 1...2 суток хранения термообработанного геля при комнатной температуре (табл. 3).

Интенсивное и очень быстрое (7...10 с) нарастание вязкости при смешении алкоксидов бора и лития в углеводородной жидкости и экспериментальный факт, что комплексы $[B(OR)_4]Li$ и $[t-C_4H_9OB(OR)_3]Li$ сольватируются максимально только двумя молекулами электронодонорного соединения без разрушения надмолекулярной структуры (НС) свидетельствует об ассоциации комплексов и их сольватов по связи $Li \cdots O$ в макроциклической структуре (форме), очевидно изначально обусловленной природой алкоксида лития (рис. 6).

Ассоциация комплексов по связям $Li \cdots O$ в макроциклической структуре спонтанно определяет

направленность ассоциации тетраалкилборатов лития по алкильным фрагментам. Комплексы ассоциируют по алкильным группам в термодинамически выгодном направлении с образованием устойчивых молекулярных каркасных структур стержнеобразной формы (полых трубочек). Доказательством этого механизма ассоциации комплексов является необычно сильное межмолекулярное взаимодействие между алкильными группами, которое в газовой фазе в условиях масс-спектрометрии оказалось прочнее С – С связи [4]. Явление аномально сильного дисперсионного взаимодействия алкильных групп $R \cdots R$ возможно только в замкнутых (циклических) системах, которое обуславливает стабильность полиассоциатов комплексов в условиях механического и термического воздействия на их структуру. Полиассоциаты комплексов, образованные в результате $Li \cdots O$ и $R \cdots R$ взаимодействия, представляют собой первичную надмолекулярную структуру.

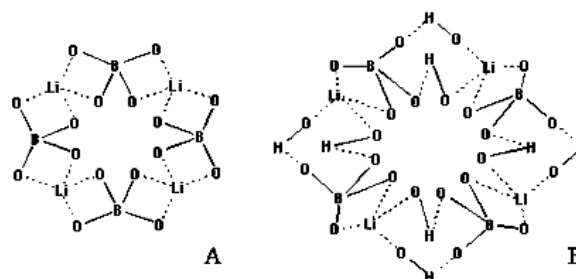


Рис. 6. Макроциклическая структура ассоциированных по связи $Li \cdots O$ комплекса (А) и его спиртового сольвата (Б)

Супермолекулы (трубочки) вследствие сил дисперсионного взаимодействия алкильных групп вовлекаются в самосборку с образованием вторичной надмолекулярной структуры (рис. 7). При воздействии сдвигового напряжения на гель разрушается лишь вторичная надмолекулярная структура, ассоциаты (трубочки) текут, не изменяя своей структуры. Поэтому гели комплексов и сольватов текут с низкой энергией активации (рис. 4). Легкость перехода трехмерной надмолекулярной структуры (рис. 7, Б) в пачкообразную, слоистую (А) при деформации и, наоборот, после ее прекращения, соответствует высокой скорости релаксации надмолекулярной структуры и постоянной вязкости, с которой текут гели сольватов комплексов (рис. 2).

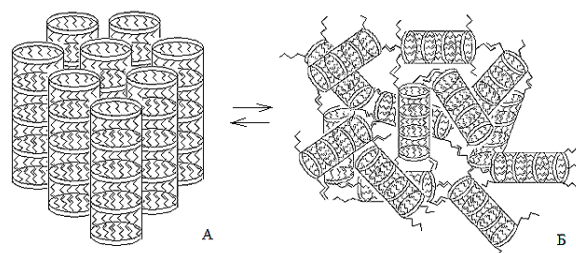


Рис. 7. Механическая модель надмолекулярной структуры полиассоциатов тетраалкилборатов лития: А) двухмерная, Б) трехмерная

Заключение

Электрондефицитное состояние и координационная ненасыщенность атома лития в $[B(OR)_4]Li$ явились основанием для разработки принципа сольватации комплексных тетраалкилборатов лития электронодонорными соединениями (диалкиламины, диалкиловые эфиры, алифатические спирты). Анализ результатов исследования упруго-

вязкости, тиксотропии гелей, седиментационной устойчивости наполненных композиций и энергетических параметров в зависимости от температуры, химической природы и мольного содержания сольватирующего агента подтверждает, что с помощью сольватации тетраалкилборатов лития можно управлять процессами структурообразования в углеводородных растворах комплексов в широком диапазоне термомеханических деформаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2322475 РФ. МПК⁸ C09K 8/64. Структурированная жидкость-песконоситель // З.Т. Дмитриева, А.И. Миков, А.И. Шипилов. Заявлено 04.08.2006; Опубл. 20.04.2008. Бюл. № 11. – 8 с.: ил.
2. Дмитриева З.Т. Жидкости гидравлического разрыва малопроницаемых газо- и нефтенасыщенных пластов // Интервал. – 2003. – № 5 (52). – С. 48–50.
3. Дмитриева З.Т., Хатьков Н.Д. Исследование устойчивости надмолекулярной структуры гелей тетраалкилборатов лития аку-
- стооптическим методом // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80. – № 4. – С. 13–19.
4. Дмитриева З.Т. Исследование свойств тетраалкилборатов лития методом термогравиметрического анализа // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 1. – С. 111–112.
5. Dmitrieva Z.T. Macrocyclic structures of associated complexes of lithium tetraalkylborates // Russian Chemical Bulletin. International Edition. – 2005. – V. 54. – № 4. – P. 1063–1064.

Поступила 20.03.2009 г.

УДК 678.7:542.943.5

ОЗОНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова

Томский политехнический университет
E-mail: aatroyan@sibmail.com

Рассмотрено модифицирование нефтеполимерных смол, полученных каталитической полимеризацией стирольной фракции жидких продуктов пиролиза, с помощью реакции озонирования. Исследовано влияние технологических параметров процесса (температуры, концентрации раствора смолы) на свойства продуктов. Полученные модифицированные смолы обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве пленкообразующих компонентов для лакокрасочных материалов.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, озон, озонирование, модификация, пленкообразующие материалы.

Key words:

Liquid pyrolysis products, polymeric petroleum resins, ozone, ozonization, modification, film-forming components.

Введение

Неотъемлемой частью нефтеперерабатывающей промышленности является процесс пиролиза углеводородного сырья, в результате которого, кроме целевых низкомолекулярных продуктов (этилен, пропилен и бутилены), образуется значительное количество жидких продуктов. Одним из перспективных и наименее затратных направлений в переработке жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол (НПС).

Широкое применение НПС обусловлено тем, что они обладают ценными многообразными физическими и химическими свойствами, такими как, способность к пленкообразованию, химическая стойкость, высокая водостойкость, светостой-

кость, теплостойкость, хорошая растворимость в органических растворителях [1].

Наряду с неоспоримыми достоинствами НПС обладают некоторыми недостатками – невысокой адгезией к различным поверхностям и пониженной устойчивостью к окислению кислородом воздуха. Для улучшения эксплуатационных характеристик НПС и расширения области применения необходимо осуществлять их модифицирование.

Одним из наиболее доступных методов модифицирования является метод карбоксилирования, который осуществляется взаимодействием смол с непердельными карбоновыми кислотами и их ангидридами [2, 3]. Также возможно модифицирование смол кислородом воздуха [4]. Однако эти способы либо являются недостаточно селективными,