

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Широких Сергей Александрович

**Структура и свойства высокопористых полимерных материалов,
полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных
высококонцентрированных эмульсий**

1.4.10 (02.00.11) Коллоидная химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Королёва М.Ю.

Москва – 2021

Оглавление

Введение.....	6
1. Литературный обзор.....	13
1.1 Высококонцентрированные эмульсии: типы, особенности структуры...	13
1.2 Методы получения обратных высококонцентрированных эмульсий.....	19
1.3 Устойчивость и стабилизация обратных высококонцентрированных эмульсий с мономерами в составе дисперсионной среды.....	27
1.3.1 Стабилизация обратных высококонцентрированных эмульсий поверхностно-активными веществами.....	27
1.3.2 Стабилизация обратных высококонцентрированных эмульсий твердыми частицами.....	33
1.4 Высокопористые полимерные материалы, полученные полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий.....	37
1.4.1 Структура высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий	37
1.4.2 Факторы, влияющие на структуру высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий.....	39
1.4.3 Сорбция нефтепродуктов высокопористыми полимерными материалами, полученными полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий.....	47
2. Методики проведения экспериментов и анализов.....	59
2.1. Реактивы и материалы.....	59
2.2 Стандартные методики анализа.....	60
2.2.1 Оптическая микроскопия.....	60

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	61
2.2.3 Денситометрия твердых веществ.....	61
2.2.4 Термогравиметрический анализ.....	62
2.2.5 Магнитометрия.....	62
3. Результаты и обсуждение.....	64
3.1 Устойчивость и дисперсность высококонцентрированных обратных эмульсий с мономерами в дисперсионной среде.....	64
3.1.1 Устойчивость и дисперсность высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой из стирола.....	64
3.1.2 Устойчивость и дисперсность высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой из смеси стирола и дивинилбензола.....	75
3.1.3 Устойчивость и дисперсность высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола с наночастицами магнетита.....	79
3.2 Структура высокопористых полимерных материалов из сополимера стирола и дивинилбензола.....	83
3.2.1 Получение высокопористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий.....	83
3.2.2 Влияние концентрации Span 80 и доли дисперсной фазы обратных высококонцентрированных эмульсий на структуру и размер пор высокопористых полимерных материалов из стирола.....	84
3.2.3 Влияние концентрации Span 80 и соотношения стирола и дивинилбензола на структуру и размер пор высокопористых полимерных материалов	90

3.2.4 Влияние концентрации и типа инициатора полимеризации на структуру высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола.....	94
3.2.5 Влияние концентрации индифферентного электролита в дисперсной фазе эмульсии на структуру высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола.....	98
3.2.6 Влияние скорости диспергирования при получении эмульсий на структуру высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.....	104
3.3 Зависимость размера вторичных отверстий в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола от состава исходных эмульсий и условий их получения	106
3.4 Свойства высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола при сорбции нефтепродуктов.....	116
3.4.1 Методика изучения сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.....	116
3.4.2 Зависимость сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола от вязкости сорбируемых нефтепродуктов и размера пор.....	119
3.4.3 Десорбция нефтепродуктов из высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.....	130
3.4.4 Гидрофобность и плавучесть высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.....	131
3.4.5 Сорбция морской воды высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола.....	134
3.4.6 Вытеснение нефтепродуктами воды из высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.....	135
3.4.7 Влияние размера вторичных отверстий на сорбционные свойства	

высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.....	138
3.4.8 Высокопористый полимерный композиционный материал с наночастицами оксидов железа для сорбции нефтепродуктов.....	139
3.4.8.1 Сорбционные свойства высокопористого полимерного композиционного материала с наночастицами оксидов железа.....	144
3.5 Токсические свойства высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола для сорбции нефтепродуктов	147
Заключение.....	151
Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.....	153
Список литературы.....	154

Введение

Актуальность и степень разработанности темы

Начиная с 80-х годов XX века [1], интерес к разработке и исследованию высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий (ВКЭ), неуклонно возрастает [2, 3]. Высокопористые полимерные материалы могут применяться во многих областях, например, как пористая основа в клеточной инженерии [4, 5] и катализе [6-8], в литиево-ионных аккумуляторах в качестве сепараторов [9], в качестве сорбентов для очистки водных объектов от ионов различных металлов [10, 11], антибиотиков [12] и нефтепродуктов [13-15].

Получая высокопористые полимерные материалы методом полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий, можно задавать их свойства еще на этапе получения исходной высококонцентрированной эмульсии, варьируя долю дисперсной фазы и состав: тип и концентрацию поверхностно-активного вещества, концентрацию электролита в дисперсной фазе [16, 17].

Структура получаемого таким способом полимерного материала зависит от структуры исходной высококонцентрированной обратной эмульсии. Однако из-за протекания процессов коалесценции и оствальдова созревания нельзя точно прогнозировать размер пор полимерного материала, который может быть значительно больше размера капель дисперсной фазы в исходной эмульсии [2, 3].

Необходимым условием для того, чтобы структура пористого полимерного материала была наиболее близка к структуре высококонцентрированной эмульсии, является обеспечение высокой устойчивости исходной эмульсии. Так как пористые полимерные материалы часто получают с помощью термически иницируемой радикальной полимеризации [18], при повышенных температурах может происходить увеличение скорости коалесценции капель дисперсной фазы и, как следствие, изменение структуры высокопористого полимера.

Если в качестве дисперсионной среды эмульсий использовать сомомеры стирол и дивинилбензол, которые широко распространены в полимерной промышленности, то можно получить недорогой, но эффективный сорбент для удаления нефтепродуктов с поверхности водных объектов. Для улучшения сорбционных свойств сорбента, а также возможности его сбора магнитным полем после окончания процесса сорбции, можно создать композиционный материал на основе пористой полимерной матрицы и магнитных наночастиц в качестве наполнителя [13].

В периодической российской и зарубежной научной литературе представлено множество исследований структуры, реологических свойств и устойчивости обратных ВКЭ. Однако работ по изучению устойчивости таких эмульсий с мономерами в дисперсионной среде представлено значительно меньше. Показана возможность получения пористых полимерных материалов с открытыми порами, но условия образования пор и вторичных отверстий в таких материалах при их получении полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ однозначно не описаны. Необходимо также отметить, что подходы к изучению сорбционных свойств высокопористых полимерных материалов носят несистемный характер.

Таким образом, актуальной задачей является изучение агрегативной устойчивости высококонцентрированных обратных эмульсий с мономерами в дисперсионной среде и создание на их основе полимерных материалов с высокой пористостью и регулируемым размером пор.

Цель и основные задачи исследования

Установить влияние устойчивости обратных ВКЭ, содержащих стирол и дивинилбензол в дисперсионной среде, на структуру и свойства высокопористых полимерных материалов, полученных на основе таких эмульсий для удаления нефтепродуктов с водной поверхности.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Установить зависимость агрегативной устойчивости обратных ВКЭ с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола от их состава и условий получения;
2. Показать влияние устойчивости обратных ВКЭ на структуру и свойства получаемых на их основе пористых полимерных материалов;
3. Определить влияние структуры и размера пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола на сорбционные свойства и селективность поглощения нефтепродуктов по отношению к воде;
4. Получить композиционные высокопористые полимерные материалы с наночастицами магнетита в качестве наполнителей для улучшения сорбционных свойств пористых сополимеров стирола и дивинилбензола по отношению к нефтепродуктам и воде;
5. Показать отсутствие токсических свойств полученных высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола при удалении нефтепродуктов с поверхности воды.

Научная новизна

Установлена взаимосвязь между структурой, размером пор в пористых материалах из полистирола и сополимера стирола и дивинилбензола и устойчивостью исходных ВКЭ к коалесценции и остwaldову созреванию.

Показано, что ВКЭ с мономерами в дисперсионной среде с долей дисперсной фазы 0,95 были устойчивы к коалесценции и седиментации при 25 и 65 °С при концентрации сорбитанолеата 10-20 об.%. При включении в состав дисперсионной среды обратных ВКЭ дивинилбензола происходило снижение устойчивости эмульсий к коалесценции, наиболее резкое при концентрациях сорбитанолеата <10 об.% и в меньшей степени при концентрации сорбитанолеата 10-20 об%.

При включении в состав водной дисперсной фазы ВКЭ индифферентного электролита, например NaCl, скорость остwaldова созревания и коалесценции

при температуре 25 и 65 °С уменьшалась и при концентрации NaCl 0,1 мас.% снижалась практически до нулевых значений при 25 °С. Показано, что при иницировании полимеризации маслорастворимым пероксидом бензоила пористые полимерные материалы с более мелкими порами получают при наличии в дисперсной фазе индифферентного электролита (например, NaCl) в концентрации $\geq 0,02$ мас.%.

Установлено, что на образование и размер вторичных отверстий в стенках пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола влияло количество ПАВ или индифферентного электролита в ВКЭ. При увеличении концентрации Span 80 в ВКЭ или NaCl в дисперсной фазе ВКЭ диаметр вторичных отверстий линейно уменьшался со снижением среднего размера пор. Показано, что можно получать пористые сополимеры стирола и дивинилбензола с одинаковым средним диаметром пор и разным средним диаметром вторичных отверстий.

Показано, что при увеличении концентрации наночастиц Fe_3O_4 снижался размер пор материалов из сополимера стирола и дивинилбензола, увеличивалась скорость сорбции нефтепродуктов и снижалась скорость сорбции воды, предположительно из-за увеличения гидрофобности поверхности пор при повышении их шероховатости и уменьшении количества ПАВ на межфазной поверхности.

Теоретическая и практическая значимость

Разработан метод и определены условия получения высокопористых материалов из сополимеров стирола и дивинилбензола с контролируемым размером пор в диапазоне 3-45 мкм при полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ.

Установлено, что существует критический размер пор, при котором скорость сорбции нефтепродукта в начальный период времени равна скорости сорбции воды, в порах более мелкого размера скорость сорбции нефтепродукта выше скорости сорбции воды, более крупного размера – ниже. Наличие

критического размера пор позволяет разрабатывать пористые полимерные материалы для селективной сорбции нефтепродуктов.

Получены образцы высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с пористостью до 95% для сорбции нефтепродуктов с вязкостью от 1 до 670 мПа·с емкостью до 25 кг/кг. При этом емкость сорбентов по воде, как бидистиллированной, так и модельной морской воде, не превышала 3 кг/кг. Образцы сохраняли плавучесть более 7 сут.

Показано, что благодаря высокой гидрофобности поверхности разработанных сорбентов поглощенная ими вода вытеснялась нефтепродуктами с течением времени, что повышает их селективность при устранении тонких пленок нефтепродуктов с поверхности водных объектов.

Анализ величины коэрцитивной силы и формы петель гистерезиса высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с наночастицами Fe_3O_4 показал, что данные сорбенты являлись слабыми магнитотвердыми материалами. Однако их гистерезисные свойства свидетельствуют о возможности их сбора с помощью магнитов при использовании в качестве сорбентов нефтепродуктов.

Показано отсутствие острого токсического воздействия на дафнии *Daphnia magna* и клетки водорослей *Scenedesmus quadricauda* в соответствии с методиками ФР 1.39.2001.00283 и ФР 1.39.2007.03223.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние концентрации сорбитанмоноолеата, соотношения стирола и дивинилбензола в дисперсионной среде, концентрации NaCl в дисперсной фазе обратных ВКЭ, наночастиц магнетита размером 10 и 40 нм на дисперсность и устойчивость эмульсий с долей дисперсной фазы от 0,75 до 0,95.
2. Влияние концентрации сорбитанмоноолеата, соотношения стирола и дивинилбензола в дисперсионной среде обратных ВКЭ, концентрации NaCl в дисперсной фазе эмульсий, концентрации инициаторов полимеризации пероксида бензила и персульфата аммония, наночастиц магнетита на размер пор и

вторичных отверстий в пористых сополимерах стирола и дивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ.

3. Влияние размера пор в пористых сополимерах стирола и дивинилбензола на их сорбционные свойства при поглощении нефтепродуктов с различной вязкостью и воды.

Методология и методы исследования

Для определения средних размеров капель дисперсной фазы обратных высококонцентрированных эмульсий использовался метод оптической микроскопии. Для исследования структуры, магнитных характеристик, определения пористости, среднего размера пор в высокопористых полимерных материалах, изучения их сорбционных свойств использовались методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, твердотельной денситометрии, термогравиметрического анализа, магнитометрии.

Интерпретация методов исследования основаны на современных представлениях о свойствах высококонцентрированных обратных эмульсий и высокопористых полимерных материалов.

Личный вклад автора

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (метода сканирующей электронной микроскопии, оптической микроскопии, твердотельной денситометрии, ДСК-ТГА, магнитометрии), воспроизводимостью результатов экспериментов. Полученные закономерности согласуются с результатами других

авторов, изучающих высококонцентрированные обратные эмульсии и высокопористых полимерные материалы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XXXI-XXXIV Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», «МКХТ-2018», «МКХТ-2019», «МКХТ-2020», «МКХТ-2021» (Москва, 2017-2021), Международной конференции Химическая технология функциональных наноматериалов (Москва, 2017), IX-XI ежегодных конференциях Нанотехнологического общества России (Москва, 2018-2020), Международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина "Экстракция и мембранные методы в разделении веществ" (Москва, 2018), Третьем и Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2017-2018), V Международной научно-практической конференции (XIII Всероссийской научно-практической конференции) «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2018), the 33d Conference of the European Colloid and Interface Society (Leuven, 2019).

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 23 научные работы, в том числе 4 статьи, индексируемые в международных базах данных и представленные в научных журналах из списка ВАК РФ, 8 в сборниках и 11 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 173 страницах, содержит 68 рисунков и 13 таблиц, введение, 3 главы, заключение и список используемых источников (172 наименования).

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Высококонцентрированные эмульсии: типы, особенности структуры

Согласно классификации дисперсных систем эмульсия состоит из двух не растворяющихся друг в друге жидкостей: полярной («вода») и неполярной («масло»), соответственно. Неполярную жидкость, распределенную в объеме полярной, называют прямой эмульсией или эмульсией типа «масло-в-воде» (М/В), а полярную жидкость, распределенную в неполярной, – обратной эмульсией типа «вода-в-масле» (В/М). Могут быть образованы также и множественные эмульсии различных типов, например, В/М/В или М/В/М. Эмульсии образуются при воздействии внешней энергии, поступающей в систему, при механическом, ультразвуковом и др. диспергировании [19, 20].

Эмульсии являются термодинамически нестабильными системами, поэтому обычно рассматривают их кинетическую стабильность, т.е. стабильность во времени. К процессам, приводящим к разрушению эмульсии, можно отнести процессы коагуляции, коалесценции и седиментации (обратной седиментации). Эти процессы приводят к нарушению однородности эмульсии - образованию в её объеме участков с различной концентрацией дисперсной фазы с последующим разделением на составляющие фазы. Также в эмульсиях может протекать процесс оствальдова созревания (изотермической перегонки), т.е. увеличения крупных капель за счет растворения меньших по размеру, что связано с разницей в радиусах кривизны их поверхностей [21, 22].

Для стабилизации эмульсий используются различные типы веществ: электролиты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения, твердые частицы различного размера и состава.

Эмульсии можно разделить по концентрации дисперсной фазы на разбавленные (доля дисперсной фазы ϕ до 0,001), концентрированные ($\phi = 0,001-0,7405$) и ВКЭ – более 0,7405 дисперсной фазы. В концентрированных эмульсиях

может протекать процесс коагуляции из-за притяжения капель дисперсной фазы. Такие эмульсии, как правило, устойчивы к коалесценции при эффективной стабилизации соответствующими ПАВ.

Нижнюю границу доли дисперсной фазы в ВКЭ принимают равной 0,7405, так как это максимальный объём, который могут занимать плотно упакованные в гексагональную структуру недеформируемые сферические тела одинакового размера [23-25].

Для превышения доли дисперсной фазы свыше 0,7405 капли дисперсной фазы должны быть либо полидисперсными, тогда более мелкие частицы будут располагаться в пространстве между крупными и увеличивать общий объём дисперсной фазы, либо деформированными в полиэдрические ячейки. Типичная структура ВКЭ показана на рисунке 1.1.

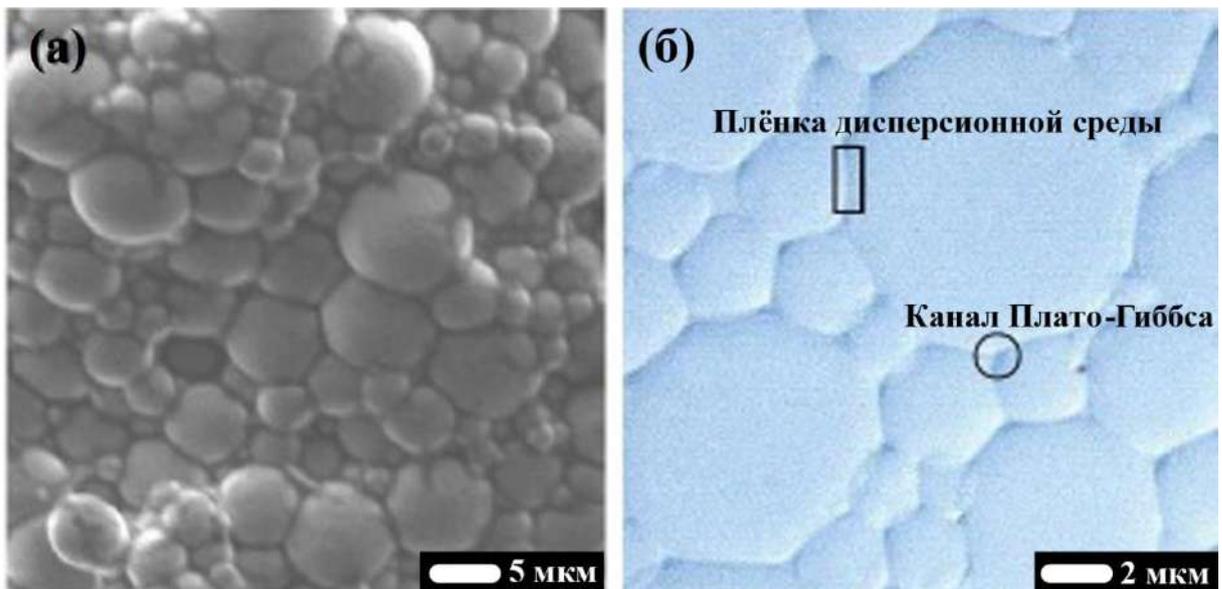


Рисунок 1.1 - Микрофотографии ВКЭ, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (а), и оптической микроскопии (б) [23]

Как можно увидеть из представленного рисунка 1.1, в ВКЭ дисперсионная среда образует тонкие плѐнки между каплями дисперсной фазы. Область контакта трех деформированных капель, содержащую основной объём дисперсионной среды, называют каналом (границей) Плато-Гиббса [24, 25]. Так как разрушение

ВКЭ происходит за счет прорыва тонких плёнок дисперсионной среды, их толщина, а также радиус кривизны каналов Плато-Гиббса определяют структуру и влияют на физико-химические свойства таких эмульсий [26, 27].

При полной деформации капель в полиэдры с соприкасающимися гранями угол между границами двух капель должен быть равен нулю, однако в реальных эмульсиях из-за различной природы межфазных взаимодействий величина угла может отличаться от нулевых значений. При теоретическом рассмотрении и экспериментальном исследовании ВКЭ авторами [28] было показано, что в монодисперсной эмульсии капли принимают ромбододекаэдрическую упаковку при доле дисперсной фазы от 0,74 до 0,94. При доле дисперсной фазы, превышающей 0,94, капли деформируются в усеченные октаэдры.

Форма капель дисперсной фазы была экспериментально установлена по изображениям обратных ВКЭ со стиролом в качестве дисперсионной среды, полученным с помощью СЭМ. Была подтверждена многогранная форма капель дисперсной фазы при высоких долях дисперсной фазы [28, 29].

Автор работ [30, 31] связал геометрию монодисперсных капель, предельную объемную долю дисперсной фазы в ВКЭ, осмотическое давление и давление в плёнках дисперсионной среды, используя модель бесконечно длинных цилиндрических капель. Анализ был ограничен двумерным поперечным сечением эмульсии. Были рассмотрены два основных параметра эмульсии: толщина пленки между соседними каплями и угол между соприкасающимися при деформации каплями. Результаты работы [30] показали, что, если толщина плёнки и угол между соприкасающимися каплями дисперсной фазы остаются нулевыми, то максимальная объемная доля дисперсной фазы составляет 0,9069, что эквивалентно доле 0,7405 в эмульсиях с плотной гексагональной упаковкой сферических капель. При постоянной величине угла между соприкасающимися каплями, в том числе и отличной от нуля, увеличение толщины плёнки приводит к уменьшению максимального значения доли дисперсной фазы. С другой

стороны, увеличение угла при неизменном значении толщины плёнки приводит к увеличению доли дисперсной фазы выше значения 0,9069, при этом капли дисперсной фазы будут деформироваться в многогранники.

По мере увеличения угла между соприкасающимися каплями они деформируются в усеченные сферы, напоминающие ромбододекаэдры, описанные в работе [31], что является трехмерным аналогом гексагональной деформации в многогранники при использовании в качестве модели двумерного сечения эмульсии. При приближении угла к 30° , а доли дисперсной фазы к 0,964 тонкие плёнки дисперсионной среды истончаются, а каналы Плато-Гиббса сжимаются (рисунок 1.2).

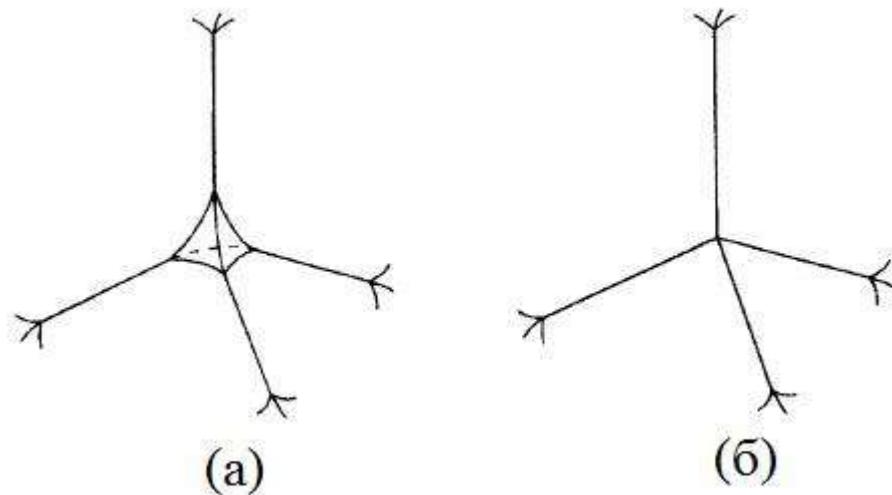


Рисунок 1.2 - Линейное (а) и тетраэдрическое сжатие каналов Плато-Гиббса (б) [31]

Сначала происходит линейное сжатие в местах контакта деформированных капель эмульсии (рисунок 1.2а). Сжавшийся канал при этом является структурой, которую можно представить, как линию пересечения трех пленок нулевой толщины под углами 120° . По мере увеличения угла выше 30° форма деформированных капель приближается к ромбоэдрической. При этом объем непрерывной фазы, содержащейся в углах каждой ячейки сокращается до тех пор, пока не образуются тетраэдрические углы в местах контакта капель. Четыре

плёнки, образующие канал Плато-Гиббса, в этом случае сходятся в точке под тетраэдрическим углом $109,47^\circ$ (рисунок 1.2б). Это происходит при значении угла между соприкасающимися каплями $35,26^\circ$, а доля дисперсной фазы при этом равна 0,985. Эмульсия становится схожа по структуре с многогранными ячейками пены [31].

Однако, возможно, что ромбододекаэдр не всегда является адекватной моделью для описания системы при долях дисперсной фазы, приближающихся к 1. Предположительно, ромбододекаэдрическая структура хорошо описывает эмульсии с долей дисперсной фазы до 0,964. Однако при превышении этого значения капли образуют правильные пятиугольные грани с максимальной расчетной долей дисперсной фазы до 0,9925, что является адекватной моделью для формы капель в случае ВКЭ со значениями доли дисперсной фазы, близкими к 1 [31].

Авторы работы [32] предложили ещё несколько типов геометрических структур, например, пентагон-дodeкаэдры (многогранник с двенадцатью гранями), которые образуют пространство с минимальной площадью поверхности раздела, что соответствует минимальной свободной поверхностной энергии. Однако совокупность данных фигур не полностью заполняет пространство, то есть имеет ряд промежуточных пустот.

Элементарная ячейка структуры с минимальной поверхностной свободной энергией в ВКЭ с долей дисперсной фазы, близкой к 1, состоит из восьми многогранников, имеющих двенадцать или четырнадцать граней: два пятиугольных додекаэдра, а также шесть многогранников с двенадцатью пятиугольными и двумя шестиугольными гранями [33]. Модель такой структуры представлена на рисунке 1.3.

В случае эмульсий, подвергающихся сжатию, капли деформируются под действием сжимающей силы в сложные неправильные формы. Такие параметры, как толщина и площадь плёнки между соседними каплями и расклинивающее

давление, становится трудно вычислить. Тем не менее расчеты могут быть выполнены для частного случая сжатых высококонцентрированных систем, где доля дисперсной фазы приближается к 1 [34].

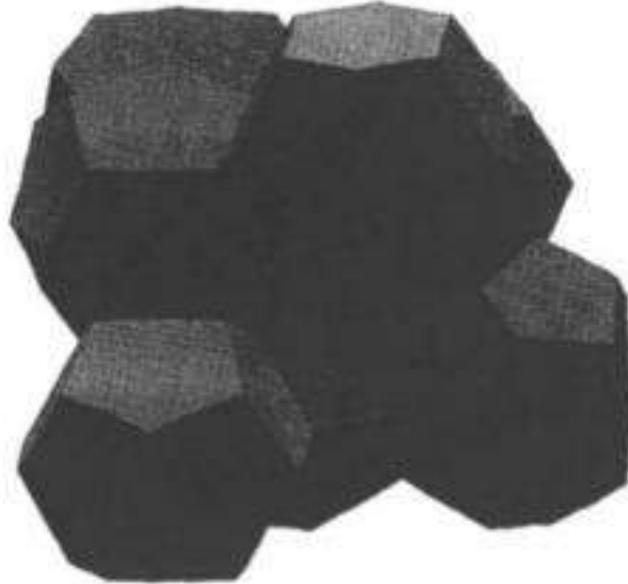


Рисунок 1.3 - Структура элементарной ячейки с минимальной площадью поверхности при приближении доли дисперсной фазы эмульсии к 1 [33]

Экспериментальные данные также показали, что в начальный момент времени при получении обратной ВКЭ образуется случайная упаковка сферических капель дисперсной фазы с полидисперсным распределением по размерам, но при дальнейшем диспергировании капли дисперсной фазы эмульсии постепенно деформируются и их полидисперсность уменьшается. Это связано с увеличением количества энергии, вносимой в систему при эмульгировании, и, как следствие, с увеличением общей межфазной поверхности при уменьшении размеров наиболее крупных капель. Этот эффект указывает на важность продолжительности перемешивания при получении ВКЭ и его влияния на структуру получаемых эмульсий [25].

Необходимо отметить, что, как правило, в реальных системах проявляется лишь некоторое деформирование капель при полидисперсном распределении капель по размерам.

Так как структура высокопористых полимерных материалов, образующихся при полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ, зависит от структуры исходных эмульсий необходимо изучение влияния условий получения на дисперсность таких эмульсий.

1.2 Методы получения обратных высококонцентрированных эмульсий

Параметры процесса получения влияют на размер капель дисперсной фазы обратной ВКЭ, а, значит, и на ее устойчивость.

Метод температурной инверсии фаз. Метод получения обратных ВКЭ с помощью температурной инверсии фаз заключается в смешении компонентов эмульсии с помощью перемешивающего устройства или при встряхивании вручную с получением прямой эмульсии и нагревании получившейся эмульсии выше температуры инверсии фаз [35-39]. Метод основан на способности ПАВ изменять сродство к маслу и воде при варьировании температуры. При увеличении температуры полярные группы молекул ПАВ дегидратируются, доля площади поверхности, которую они занимают, уменьшается, значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) снижается. Вследствие этого происходит инверсия фаз и образуется обратная эмульсия.

Авторы работы [35] продемонстрировали возможность получения методом температурной инверсии фаз обратных ВКЭ с дисперсионной средой из гептана, декана и циклогексана, стабилизированных додециловым эфиром полиэтиленгликоля. Эмульсии получали встряхиванием вручную пробирок с компонентами в течение 10-15 мин, а также при погружении в пробирки стеклянных шариков диаметром 6 мм. Отмечалось, что более интенсивное перемешивание при наличии стеклянных шариков позволяло получить обратные ВКЭ методом инверсии фаз с долей дисперсной фазы до 0,96, а встряхивание вручную без использования стеклянных шариков не приводило к образованию устойчивых обратных ВКЭ [35].

В работе [36] был получен пористый материал при полимеризации дисперсионной среды ВКЭ, образованной в ходе температурной инверсии фаз. Авторы подчеркнули необходимость интенсивного перемешивания при использовании данного метода, поскольку получаемая система нестабильна вблизи температуры инверсии фаз. Результаты показали, что прочность и ударная вязкость пористого материала, полученного из такой эмульсии была выше, чем у пористых материалов на основе эмульсий, полученных при постепенном добавлении водной фазы в органическую. Предположительно, лучшие прочностные свойства таких материалов были связаны с более узким распределением пор полимера по размерам.

Метод катастрофической инверсии фаз. Способом получения обратных ВКЭ является катастрофическая инверсия фаз, то есть инверсия фаз, происходящая при неизменном значении ГЛБ стабилизатора за счет добавления дополнительного объема дисперсной фазы с прохождением через стадию образования множественной эмульсии [40-42]. Такая инверсия может проходить в эмульсиях при использовании небольших концентраций ПАВ или ПАВ с низкой эффективностью. Тогда тип образующейся исходной эмульсии в большей степени будет обусловлен процессом смешения. Дополнительный объем дисперсной фазы при добавлении в исходную эмульсию диспергируется в виде капель, а затем при достижении критической точки происходит инверсия фаз, называемая катастрофической [43]. Так как инверсия фаз такого типа может происходить при достаточно высоких концентрациях дисперсной фазы, для получения обратных ВКЭ исходные прямые эмульсии также являются высококонцентрированными еще до момента инверсии фаз. При этом катастрофическая инверсия фаз проходит через стадию образования множественной эмульсии, кажущаяся доля дисперсной фазы в которой также позволяет отнести эмульсию к высококонцентрированной [43].

Авторы работы [40] исследовали влияние интенсивности диспергирования на размер капель и устойчивость получаемых катастрофической инверсией фаз обратных ВКЭ из пентана и воды с долей дисперсной фазы до 0,90, стабилизированных различными неионогенными, анионогенными или катионогенными ПАВ (додецилсульфат натрия, цетилтриметиламмонийбромид, бензилдиметилгексадециламмоний хлорид, различные олеаты и изостеараты, серии ПАВ типа Brij и Hypermer). При получении эмульсий встряхиванием вручную капли дисперсной фазы меньшего размера и, соответственно, более стабильные эмульсии были получены либо в случае увеличения объема свободного пространства в сосуде во время встряхивания, либо путем добавления в сосуд стальных шариков для лучшего перемешивания (рисунок 1.4).

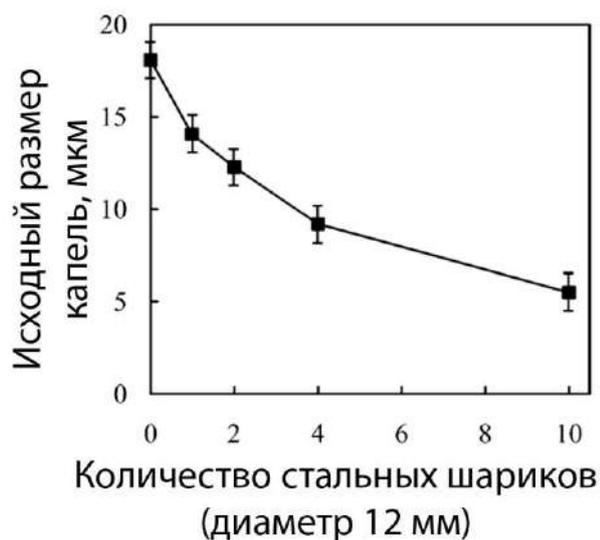


Рисунок 1.4 - Влияние количества стальных шариков в сосуде на размер капель и объемную долю пентана при получении обратных ВКЭ встряхиванием вручную при протекании катастрофической инверсии фаз [40]

Авторами работы [41] были получены множественные ВКЭ типа В/М/В методом катастрофической инверсии фаз, из которых при полимеризации дисперсионной среды образовывались пористые полимерные шарики (рисунок 1.5).

Обычно эмульсии типа В/М/В получают при стабилизации эмульсии типа В/М ПАВ со значением ГЛБ от 3 до 8 при дальнейшем диспергировании этой эмульсии в водной фазе, содержащей ПАВ со значением ГЛБ от 9 до 15. Но авторам удалось стабилизировать множественную эмульсию типа В/М/В одним низкомолекулярным ПАВ (12-акрил-окси-9-октадеценовая кислота).

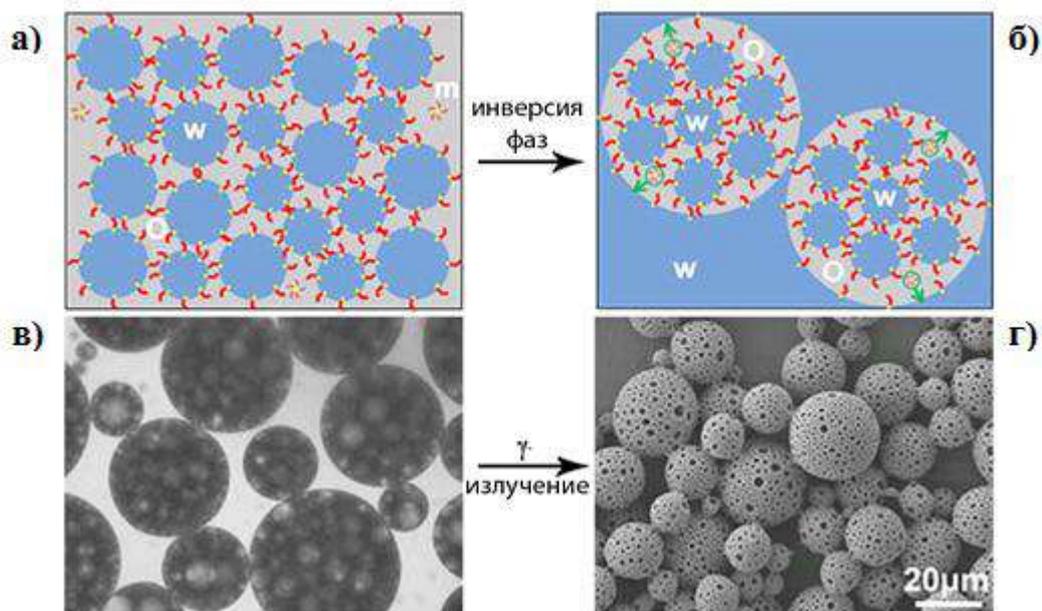


Рисунок 1.5 - Схема образования множественной ВКЭ типа В/М/В (б) путем катастрофической инверсии фаз из обратной ВКЭ (а), микрофотография множественной ВКЭ, полученная с помощью оптической микроскопии (в) и микрофотография пористых полимерных сфер, полученная методом СЭМ (г) [41]

Авторы также отмечают необходимость перемешивания при использовании метода катастрофической инверсии фаз для увеличения скорости диффузии ПАВ к поверхности раздела фаз для более быстрой адсорбции ПАВ и получения более устойчивых множественных ВКЭ с более мелкими каплями дисперсной фазы. Так, увеличение скорости перемешивания от 300 до 600 об/мин при получении множественной ВКЭ типа В/М/В с долей дисперсной фазы 0,914 и концентрацией ПАВ 1,7 об.% привело к уменьшению размера капель дисперсной фазы от 548,2 до 117,4 мкм [41].

Метод диспергирования. Одним из наиболее простых с точки зрения аппаратного обеспечения и распространенных методов получения обратных ВКЭ является метод диспергирования с использованием перемешивающего устройства при постепенном добавлении водной фазы в органическую [2, 3, 13-17].

Авторами работы [44] было изучено влияние состава ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,95 и их условий получения: скорости вращения перемешивающего устройства и скорости добавления водной фазы в органическую на размер капель дисперсной фазы, а, значит, и на устойчивость ВКЭ. Зависимости размера капель дисперсной фазы обратных ВКЭ от состава и условий получения эмульсий показаны на рисунке 1.6.

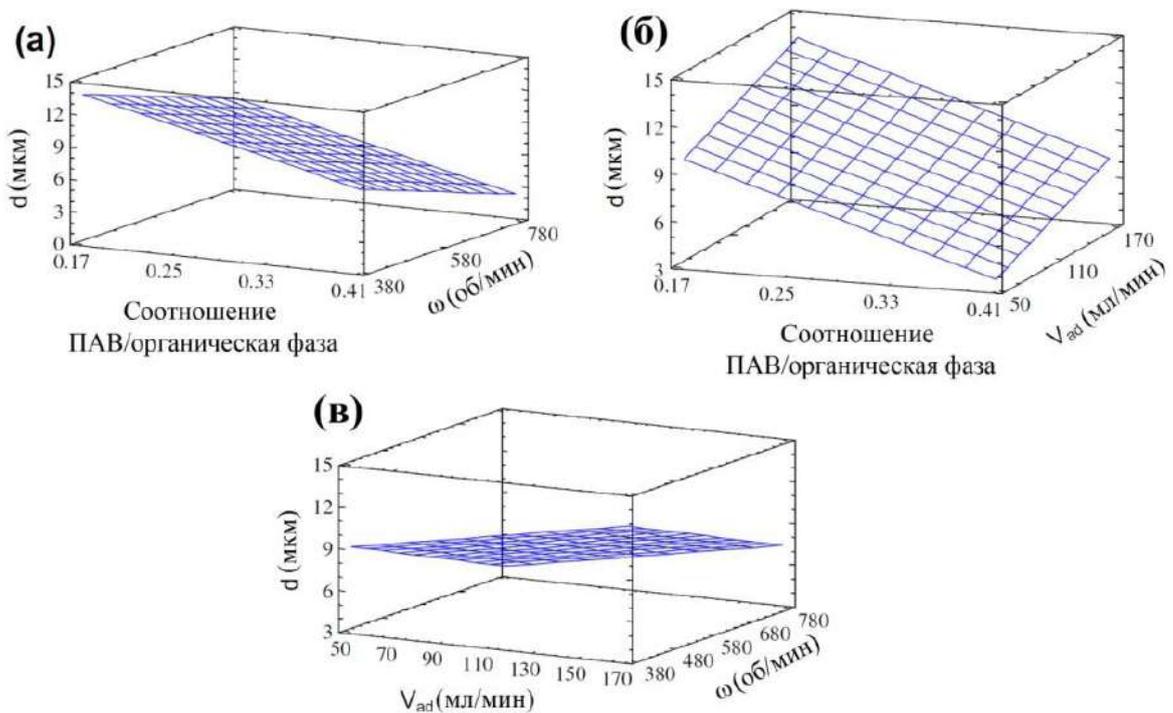


Рисунок 1.6 - Влияние объемного соотношения ПАВ/органическая фаза и скорости перемешивания (а), соотношения ПАВ/органическая фаза и скорости добавления водной фазы в органическую (б), скорости добавления водной фазы в органическую и скорости перемешивания (в) на размер капель дисперсной фазы обратных ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,95 [44]

Было показано, что при увеличении концентрации ПАВ, увеличении скорости перемешивания, уменьшении скорости добавления водной фазы в органическую размер капель дисперсной фазы обратных ВКЭ уменьшался. При этом наиболее сильное влияние на размер капель дисперсной фазы оказывала концентрация ПАВ. Таким образом, варьируя состав и условия получения (скорость перемешивания и скорость добавления водной фазы в органическую) обратной ВКЭ, можно изменять размер капель дисперсной фазы обратных ВКЭ и, как следствие, их агрегативную устойчивость [44].

При получении сонохимическим методом обратных ВКЭ с дисперсионной средой из кукурузного масла, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином, авторы работы [45] отмечают интенсивность ультразвукового воздействия (мощность ультразвука) в качестве ключевого параметра, влияющего на размер капель дисперсной фазы получаемых эмульсий. На рисунке 1.7 показаны фотографии обратных ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,8, полученных при гомогенизации ультразвуком с разной интенсивностью.

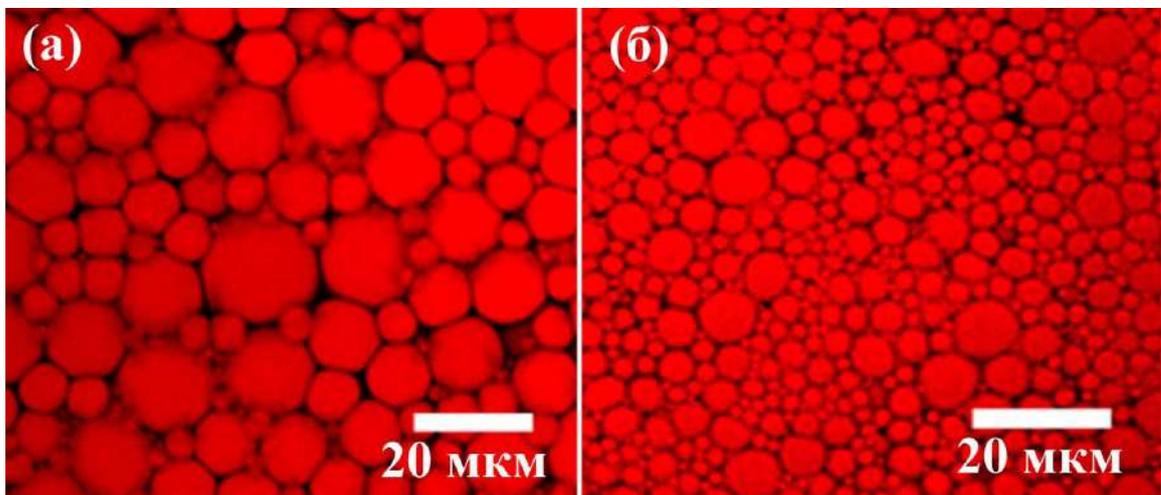


Рисунок 1.7 - Микрофотографии, полученные с помощью оптической микроскопии, обратных ВКЭ, полученных при гомогенизации ультразвуком с интенсивностью 150 (а) и 225 Вт/см² (б) [45]

Средний размер капель в полученных обратных ВКЭ уменьшался от 5,9 до 2,0 мкм при увеличении интенсивности ультразвукового воздействия от 150 до 225 Вт/см².

На рисунке 1.8 для сравнения показаны фотографии обратных ВКЭ, полученных при перемешивании верхнеприводной мешалкой в течение 10 мин со скоростью 13 000 об/мин и при гомогенизации ультразвуком с интенсивностью 225 Вт/см².

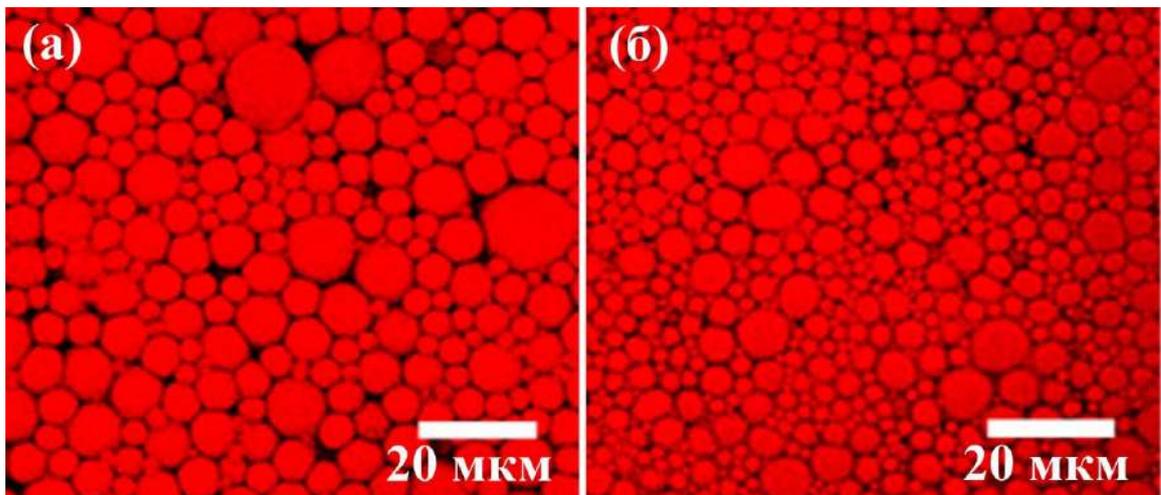


Рисунок 1.8 - Микрофотографии, полученные с помощью оптической микроскопии, обратных ВКЭ, полученных при перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью вращения 13 000 об/мин (а) и гомогенизации ультразвуком с интенсивностью 225 Вт/см² (б) [45]

Средний диаметр капель дисперсной фазы обратных ВКЭ, полученных при использовании ультразвука с интенсивностью воздействия 225 Вт/см², был меньшим по сравнению с размером капель дисперсной фазы в эмульсиях, полученных механическим диспергированием – 2 мкм и 5 мкм, соответственно.

Необходимо, однако, отметить, что использование ультразвука относительно дорого и требует применения звукоизолирующих устройств. Также, при воздействии ультразвука эмульсия нагревается, что негативно сказывается на её агрегативной устойчивости.

Метод концентрирования. Еще одним методом получения обратных ВКЭ является концентрирование предварительно полученных менее концентрированных эмульсий. Образование ВКЭ может происходить в результате отслаивания дисперсионной среды при центрифугировании или в гравитационном поле. Авторы работы [46] получили обратные ВКЭ при центрифугировании эмульсий, состоящих из воды и циклогексана, стабилизированных различными полисахаридами. При увеличении центробежной силы от 5000 до 15 000 g доля дисперсной фазы в полученных обратных ВКЭ увеличивалась от 0,833 до 0,895. При этом воздействие центробежной силы до 15 000 g не приводило к расслаиванию эмульсии на водную и органическую фазы [47, 48].

Если сравнивать методы получения ВКЭ с точки зрения их пригодности для последующего получения из таких эмульсий высокопористых полимерных материалов, то можно отметить следующие их достоинства и недостатки. При использовании метода температурной инверсии фаз требуется не слишком интенсивное диспергирование системы, поэтому легко осуществлять масштабирование производства. Однако выбор стабилизаторов эмульсий ограничен, так как требуются ПАВ, гидратация которых значительно уменьшается при увеличении температуры (как правило, используют оксиэтилированные ПАВ). Сонохимический метод позволяет проводить интенсивное диспергирование в непосредственной близости от волновода, поэтому он не пригоден для крупномасштабного производства ВКЭ. Получение таких эмульсий за счет движения потоков жидкостей затруднено из-за высокой вязкости образующихся систем. Метод концентрирования позволяет получать ВКЭ с долей дисперсной фазы, превышающей 0,9, однако процесс отслаивания дисперсионной среды из обратных эмульсий очень длительный при концентрировании в гравитационном поле или требует высоких энергозатрат при использовании центрифугирования с большими g. Несмотря на относительно большие энергозатраты, метод механического диспергирования является

наиболее подходящим, так как он достаточно простой в аппаратном исполнении. При использовании данного метода легко регулировать параметры получения эмульсий, что влияет как на дисперсность ВКЭ, так и на структуру образующихся из них полимерных материалов.

1.3 Устойчивость и стабилизация обратных высококонцентрированных эмульсий с мономерами в составе дисперсионной среды

Опубликовано относительно большое количество работ по изучению устойчивости обратных ВКЭ, однако изучались преимущественно эмульсии, дисперсионная среда которых состояла из линейных или циклических углеводов [23, 26, 40, 43, 44, 49, 50], их галогенпроизводных или эфиров [45, 49, 50]. Стабильность ВКЭ с мономерами в составе дисперсионной среды исследована значительно меньше [2, 24, 28, 51].

Следует отметить, что ВКЭ, в том числе и содержащие мономеры в дисперсионной среде, устойчивы к седиментации [23-26], в том числе при воздействии центробежной силы [36]. Поэтому в данном разделе будет рассмотрена только стабильность обратных ВКЭ к коалесценции и оствальдовому созреванию и влияние на устойчивость различных типов стабилизаторов.

1.3.1. Стабилизация обратных высококонцентрированных эмульсий поверхностно-активными веществами

Необходимым условием стабильности эмульсий является образование из молекул ПАВ монослоя на границе раздела фаз, что в ВКЭ приводит к образованию плёнок дисперсионной среды со структурой, схожей с бислойными мембранами. На устойчивость обратных ВКЭ влияют различные факторы.

Tun ПАВ. ПАВ могут быть выбраны, исходя из значений ГЛБ. Для стабилизации обратных ВКЭ используют ПАВ со значениями ГЛБ от 3 до 6.

Наиболее часто для стабилизации ВКЭ, из которых впоследствии получают высокопористые полимерные материалы, используют Span 80 (сорбитанмоноолеат) из-за дешевизны и подходящего значения ГЛБ 4,3 [2, 26, 48, 49].

Авторами работ [52-54] было изучено получение пористых полимерных материалов на основе обратных ВКЭ, стабилизированных Span 80. Доля дисперсной фазы полученных эмульсий варьировалась от 0,800 до 0,975, дисперсная фаза представляла собой водный раствор инициатора радикальной полимеризации персульфата калия с концентрацией 5,6 ммоль/л, дисперсионная среда обратных ВКЭ состояла из стирола и дивинилбензола в различных соотношениях. Об устойчивости эмульсий судили по визуальному состоянию эмульсий после получения, а также кажущейся плотности, механическим свойствам и структуре полученных пористых полимерных материалов. Было отмечено, что при концентрации Span 80 10 мас.% получали пористые полимерные материалы с оптимальной структурой и механическими свойствами [52, 54]. Использование для стабилизации обратных ВКЭ смесей Span 80 и различных со-ПАВ (деканол, стеариновая кислота, олеат калия), как правило, приводило к ухудшению структуры полученного пористого материала из-за большей интенсивности процесса коалесценции в эмульсиях. Стабильность эмульсий была обратно пропорциональна значению ГЛБ со-ПАВ. При этом авторами работы не были подробно описаны кинетика разрушения эмульсий, размеры капель дисперсной фазы.

Дальнейшие работы также подходят к устойчивости эмульсий, стабилизированных Span 80, на основе мономеров только с точки зрения их применимости для получения пористых полимерных материалов. Авторы работ [55, 56] отмечают, что при стабилизации Span 80 могут быть получены устойчивые обратные ВКЭ из стирола, дивинилбензола, 4-винилбензилхлорида, а затем при полимеризации их дисперсионной среды – пористые материалы. При

увеличении концентрации стабилизатора происходит возрастание устойчивости эмульсии к коалесценции и уменьшение размера капель дисперсной фазы эмульсии.

Авторы работы [57] использовали для стабилизации обратных ВКЭ неионогенное маслорастворимое коммерческое ПАВ Hypermer 2296 (ГЛБ 5) с концентрацией от 0,75 до 20 об.%. Полимеризацией дисперсионной среды данных обратных ВКЭ были получены пористые полимерные материалы с пористостью 84%. При этом, модуль Юнга пористых полимерных материалов, полученных из эмульсий, стабилизированных 5 об.% ПАВ, был на 93% больше по сравнению с полимерными материалами, полученными из эмульсий с концентрацией ПАВ 20 об.%.

Использованное авторами работы [58] катионогенное фторсодержащее ПАВ эффективно стабилизировало ВКЭ, состоящую из гексафторбутилакрилата и дивинилбензола в качестве дисперсионной среды, воды в качестве дисперсной фазы. Полимеризация дисперсионной среды привела к получению фторполимерного материала с пористой морфологией, которую можно было регулировать изменением количества фторсодержащего ПАВ. Полученный фторполимерный пористый материал был эффективен при разделении различных органических веществ и воды при большой ёмкости и высокой скорости поглощения органических жидкостей (толуол, н-гексан, дихлорметан, тетрагидрофуран) [58].

Для стабилизации эмульсий могут быть использованы джемини (gemini), или димерное ПАВ. Подобные ПАВ представляют собой димерные молекулы с двумя парами различных по свойствам функциональных групп, что обуславливает их улучшенную способность к стабилизации некоторых дисперсных систем [59].

В работе [60] была подтверждена способность такого ПАВ, дилаураминоцистина натрия, выступать в качестве эмульгатора для получения

обратной ВКЭ. Полимеризацией дисперсионной среды таких эмульсий были получены пористые материалы из фенолформальдегидной смолы. Высокопористые полимерные материалы, полученные из эмульсии, стабилизированной димерным ПАВ, сохраняли структуру пор, близкую к структуре исходной эмульсии, и имели высокую долю открытых пор [60].

Обратные ВКЭ получают и при использовании смесей ПАВ разных типов. Например, в работе [61] авторы изменяли концентрации неионогенного Span 80 и катионогенного цетилтриметиламмония бромида (СТАВ) и их объёмные соотношения в эмульсиях с дисперсионной средой из 2-этилгексилакрилата, 2-этилгексилметакрилата, этиленгликольдиметакрилата. Использование 0,01 мас.% смеси Span 80/СТАВ в объёмном соотношении 6:1 для стабилизации эмульсии приводило к тому, что межфазное натяжение в системе снижалось от 14,6 до 1,4 мН/м. В эмульсии, содержащей только неионогенное ПАВ той же концентрации, межфазное натяжение снижалось до 11,1 мН/м. Более низкое межфазное натяжение приводило к увеличению удельной площади поверхности, что отражалось в виде снижения индекса полидисперсности в системах с двумя ПАВ по сравнению с эмульсиями, содержащими только Span 80.

Авторы работы [62] использовали смесь тетрадецилтриметиламмонийбромида (ТТАВ) и Pluronic P123 для стабилизации обратных ВКЭ. Pluronic P123 представляет собой симметричный триблок-сополимер, состоящий из чередующихся структурных звеньев полиэтиленоксида и полипропиленоксида. С использованием P123 и ТТАВ в различных соотношениях в качестве стабилизаторов были получены обратные ВКЭ из додекана и деионизированной воды. Для получения пористых керамических материалов перед получением обратных ВКЭ к мицеллярному раствору P123 и ТТАВ добавляли тетраэтоксисилан, после чего по каплям добавляли к полученной смеси додекан и перемешивали вручную. Полученные обратные ВКЭ, содержащие тетраэтоксисилан, помещали в автоклав при 100 °С на 24 ч и

получали монолитные образцы пористых керамических материалов. Увеличение массового соотношения P123/ТТАВ от 0,14 до 1,28 приводило к увеличению размера капель дисперсной фазы эмульсий от 1,3 до 1,6 мкм, а пор - от 2,6 до 4,2 мкм [62].

Существует множество работ, сообщающих о стабилизации прямых ВКЭ с помощью высокомолекулярных соединений (ВМС) [63-65]. При этом обратные ВКЭ также могут быть стабилизированы с помощью ВМС, модифицированными для увеличения их гидрофобности [66]. Авторы работы [66] отмечают эффективность использования пищевого крахмала, модифицированного додецильными группами, в качестве стабилизатора обратных ВКЭ. В данной работе была получена эмульсия с долей дисперсной фазы 0,95 при использовании 10 мас.% стабилизатора.

Природа фаз. Как правило, чем больше гидрофобность одной фазы и гидрофильность другой фазы, тем более стабильной получается эмульсия [49, 50, 67, 68]. Так, авторы работы [49] получили обратные ВКЭ, стабилизированные сорбитанмоноолеатом, с дисперсионной средой из четыреххлористого углерода и циклогексана. После термостатирования в течение 1 сут при 60 °С из обратной ВКЭ из четыреххлористого углерода отслаивается до 30 мас.% масляной и водной фаз, а из обратной ВКЭ из циклогексана только 3,4 мас.%. Таким образом, чем больше межфазное натяжение между масляной и водной фазами в отсутствие ПАВ, тем выше стабильность ВКЭ.

Наличие электролита в дисперсной фазе. Одним из методов увеличения устойчивости обратных ВКЭ является введение в водную фазу различных электролитов, приводящее к снижению интенсивности процесса оствальдова созревания вследствие создания осмотического давления в каплях дисперсной фазы эмульсии в противовес давлению Лапласа. Величина осмотического давления прямо пропорциональна концентрации электролита и осмотическому коэффициенту, зависящему от природы электролита. Авторы работы [69]

отмечают, что при увеличении концентрации NaCl в обратных эмульсиях из углеводородного масла, стабилизированных сорбитанмоноолеатом, от 0 до 0,17 М увеличивается время отслаивания половины дисперсной фазы из эмульсии от 160 до 330 сут при комнатной температуре. Таким образом, устойчивость к остальдову созреванию зависит от концентрации NaCl [48, 69].

Эффект повышения устойчивости обратных ВКЭ при добавлении электролита в дисперсную фазу был описан на примере эмульсий с дисперсионной средой из линейных и циклических предельных углеводородов [23, 70] и минерального масла [71].

Авторы работы [23] предположили, что механизм увеличения устойчивости при добавлении электролита в водную фазу обратных ВКЭ с дисперсионной средой из додекана и гексадекана, стабилизированных полиоксиэтилендодециловым эфиром, заключается в замедлении процесса остальдова созревания из-за снижения растворимости водного раствора соли в дисперсионной среде.

Обратные ВКЭ с дисперсионной средой из декана, гексана, *m*-ксилола, стабилизированные полиэтиленгликольдодециловым эфиром, были получены авторами работы [70]. Было отмечено, что использование в качестве дисперсной фазы обратной ВКЭ растворов Na_2SO_4 , CaCl_2 и NaCl с концентрацией до 0,9 М приводило к значительному увеличению устойчивости эмульсии. Обратная ВКЭ с 0,2 М водным раствором Na_2SO_4 в качестве дисперсной фазы оставалась стабильной в течение более чем трех месяцев по сравнению с эмульсией, не содержащей электролит в водной фазе, которая разрушалась в течение одного часа. При этом, стабилизирующий эффект зависел от природы соли. Так, например, использование в качестве электролита KI не приводило к улучшению стабильности обратных ВКЭ. Авторы отмечают, что к увеличению стабильности эмульсий приводило использование в качестве электролитов в водной фазе обратных ВКЭ солей, понижающих температуру помутнения: KI незначительно

увеличивает температуру помутнения водного раствора неионогенного ПАВ, а Na_2SO_4 значительно её уменьшает [70].

Однако основным вкладом в механизм увеличения стабильности эмульсий при добавлении электролита в дисперсную фазу обратных ВКЭ по мнению авторов является дегидратация гидрофильных групп молекул ПАВ. Латеральное взаимодействие гидрофильных групп, то есть межмолекулярное притяжение молекул ПАВ, увеличивается, что приводит к адсорбции большего количества молекул ПАВ на границе раздела фаз при увеличении концентрации электролита [70].

Стабилизирующий эффект в присутствии электролита в дисперсной фазе обратных ВКЭ также отмечается авторами работы [71] на примере эмульсий с дисперсионной средой из минерального масла, стабилизированных различными неионогенными ПАВ. Добавление до 0,1 М KCl , K_2SO_4 , MgSO_4 приводило к снижению межфазного натяжения, что также позволило сделать вывод о повышенной адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз, за счет чего увеличивалась устойчивость эмульсий к коалесценции.

Таким образом, необходимо изучать влияние состава обратных ВКЭ (типа и концентрации ПАВ, концентрации электролита в дисперсной фазе, типа и соотношения мономеров в дисперсионной среде) на их устойчивость и размер капель дисперсной фазы, что непосредственно влияет на применимость таких эмульсий для получения высокопористых полимерных материалов.

1.3.2 Стабилизация обратных высококонцентрированных эмульсий твердыми частицами

Для эффективной стабилизации эмульсий часто необходимо большое количество ПАВ (5–50% от дисперсионной среды), поэтому использование ПАВ создаёт риск вторичного загрязнения окружающей среды при применении ВКЭ и материалов на их основе, например, при разделении смесей нефтепродуктов и

воды. Возникает необходимость использовать дополнительную стадию промывки получаемых пористых образцов растворителями (например, этиловым спиртом) перед использованием [2, 72, 73].

Избежать данного недостатка можно при использовании в качестве стабилизаторов ВКЭ твердых частиц с получением эмульсий Пикеринга [74-76], что может быть эффективно при получении стабильных ВКЭ для применения в области медицины, клеточной инженерии, мембраной технологии.

Эмульсии Пикеринга – это эмульсии, стабилизированные частицами, которые самопроизвольно мигрируют на поверхность раздела масло-вода, образуя жесткие оболочки вокруг капель дисперсной фазы и предотвращая их слияние. Известно, что эмульсии Пикеринга часто оказываются устойчивыми к коалесценции [77, 78].

На рисунке 1.9 представлено крио-СЭМ изображение эмульсии Пикеринга, стабилизированной наночастицами магнетита.

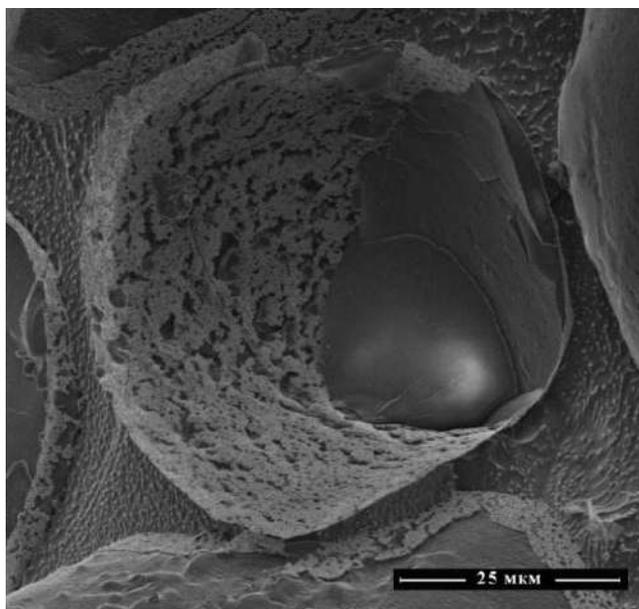


Рисунок 1.9 - Изображение эмульсии, стабилизированной наночастицами Fe_3O_4 , полученное с помощью крио-СЭМ [79]

Структура и свойства ВКЭ Пикеринга, а также их устойчивость к коалесценции зависят от природы, размера, формы и концентрации частиц, используемых для стабилизации таких эмульсий. Необходимо отметить, что исследования ВКЭ, стабилизированных наночастицами различной природы с модифицированной функциональными группами поверхностью, во многом сосредоточены на изменении гидрофильности и гидрофобности их поверхности для образования на поверхности раздела фаз стабилизирующего адсорбционного слоя.

Так, обратные ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,8 и более были стабилизированы относительно низкими концентрациями (от дисперсионной среды) наночастиц диоксида титана (1 мас.%), наночастиц диоксида кремния (1-5 мас.%) или углеродных нанотрубок (0,4–1,7 мас.%) [80-83]. Поверхность наночастиц, используемых для стабилизации обратных ВКЭ, должна быть гидрофобной. Для этого поверхность наночастиц модифицируют, например, олеиновой кислотой [80, 82, 84].

Например, авторами работы [84] были получены обратные ВКЭ Пикеринга с долей дисперсной фазы до 0,88, которые были стабилизированы с использованием 1 мас.% наночастиц диоксида титана, функционализированных олеиновой кислотой. При этом при уменьшении концентрации олеиновой кислоты снижалась стабильность полученных обратных ВКЭ, что может свидетельствовать о влиянии олеиновой кислоты на преимущественное местонахождение наночастиц на поверхности раздела фаз [84].

Необходимо отметить, что получение устойчивых эмульсий с долей дисперсной фазы, превышающей 0,95, только за счет стабилизирующего действия наночастиц является сложной задачей, к решению которой может привести использование смеси наночастиц и ПАВ в качестве стабилизаторов.

Так, авторами работы [85] были получены обратные ВКЭ с дисперсионной средой из гексана и долей дисперсной фазы до 0,985. При этом в качестве

стабилизаторов были использованы гидрофобные наночастицы диоксида кремния и неионогенное ПАВ Span 85. Увеличение концентрации Span 85 в смеси приводило к появлению более мелких капель дисперсной фазы ВКЭ размером до нескольких десятков микрометров, в то время как крупные капли размером в сотни микрометров наблюдались при увеличении концентрации наночастиц диоксида кремния.

Прививание функциональных групп на поверхность наночастиц может быть использовано не только для улучшения стабильности получаемых ВКЭ, но и для придания наночастицам дополнительных функций при использовании эмульсий в различных областях. Например, при получении пористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ, стабилизированных наночастицами, наличие виниловых групп на поверхности наночастиц, может придать им функцию сшивающих агентов, а наличие групп, инициирующих полимеризацию, может привести к тому, что наночастицы смогут служить центрами инициации [2].

В качестве стабилизаторов ВКЭ могут быть использованы и полимерные наночастицы [83, 86-89]. При этом в отличие от неорганических наночастиц полимерные наночастицы могут частично растворяться в органической фазе, дополнительно стабилизируя эмульсию. Так, наночастицы из сополимера стирола, метилметакрилата и акриловой кислоты были использованы для стабилизации обратных ВКЭ с долей дисперсной фазы до 0,95 с дисперсионной средой из стирола, дивинилбензола, метилметакрилата [86, 87]. Авторы работы [88] использовали полимерные наночастицы поли(уретан-мочевины) с концентрацией до 12 мас.% в дисперсной водной фазе для стабилизации ВКЭ с долей дисперсной фазы до 0,95.

В работе [83] авторы получили обратные ВКЭ с толуолом в качестве дисперсионной среды, используя в качестве стабилизаторов полимерные наночастицы с модифицированной пиримидиноном поверхностью, причем

концентрация используемых наночастиц составляла 0,4 мас.% от массы дисперсионной среды. Стабилизация обратных ВКЭ в таких условиях возможна за счет образования водородных связей между функциональными группами на поверхности наночастиц, что приводило к формированию стабилизирующей сетки вблизи поверхности капель даже при низких концентрациях наночастиц.

Использование наночастиц в качестве стабилизаторов также может влиять на свойства обратных ВКЭ и свойства пористых полимерных материалов. При создании высокопористых полимерных композитов наночастицы могут располагаться как на внутренней поверхности пор, так и в объеме полимерных стенок. В этом случае в качестве матрицы могут быть использованы как эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами, так и обычные ВКЭ, содержащие наночастицы в объеме дисперсионной среды. Соответственно, влияние типа, размера, концентрации наночастиц на свойства обратных ВКЭ с мономерами в дисперсионной среде и полимерных материалов, полученных на основе таких эмульсий, требует изучения.

1.4 Высокопористые полимерные материалы, полученные полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий

1.4.1 Структура высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий

В пористых полимерных материалах, полученных полимеризацией дисперсионной среды ВКЭ, можно выделить два типа пор – поры-пустоты, остающиеся на месте капель удаленной дисперсной фазы обратных эмульсий, и вторичные отверстия в полимерных стенках между ними. Предполагается, что вторичные отверстия могут образовываться за счет разрушения тонких полимерных стенок при испарении воды или усадке в ходе полимеризации и термической сушки материала, либо за счет разрушения таких стенок в процессе

полимеризации из-за образования областей с повышенной концентрацией ПАВ или частичной коалесценции капель дисперсной фазы эмульсии [2, 3, 24]. Таким образом, образуется система взаимосвязанных открытых пор. Типичная для таких материалов структура представлена на рисунке 1.10.

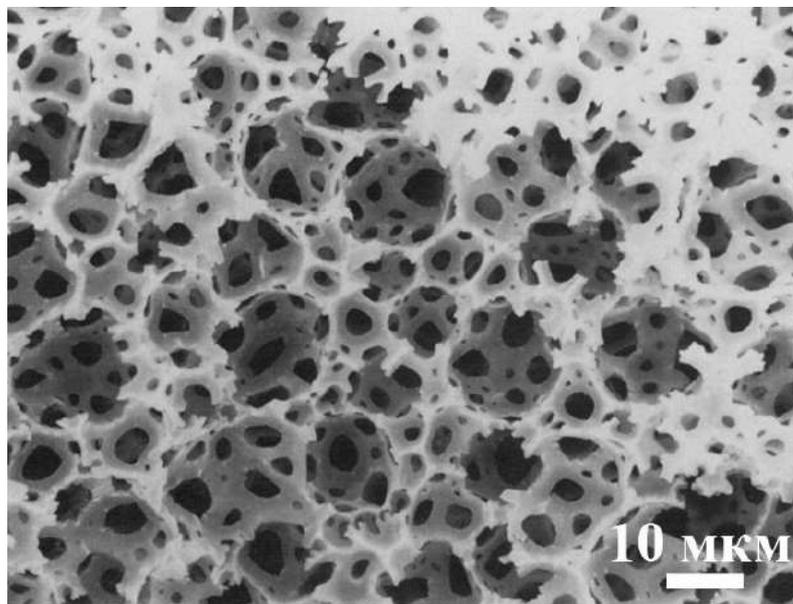


Рисунок 1.10 - Пористый полистирол, полученный полимеризацией дисперсионной среды обратной ВКЭ [24]

Структура пористого полимера связана со структурой исходной ВКЭ, использованной для его получения. Однако необходимо отметить, что из-за коалесценции и оствальдова созревания, протекающих в течение процесса полимеризации и интенсифицирующихся при повышенной температуре, размер пор получаемого материала может увеличиваться в сравнении с размером капель обратной эмульсии [15, 16].

Основными параметрами, определяющими структуру, а, значит, и свойства получаемых таким способом пористых полимерных материалов при их применении, являются размер пор-пустот, размер вторичных отверстий в их стенках и доля открытых пор или пористость. Так, высокопористые полимерные материалы с закрытыми порами представляют интерес для инкапсуляции, в то время как материалы с высокой долей открытых пор могут быть использованы в

качестве сорбентов, мембран, материалов для тканевой инженерии или катализа. Размер пор можно варьировать путем изменения состава эмульсии, например, природы и концентрации стабилизатора, состава дисперсионной среды, параметров получения, а также условий полимеризации – природы, концентрации инициатора и условий полимеризации [51].

1.4.2. Факторы, влияющие на структуру высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий

Для широко используемой и активно изучаемой дисперсионной полимеризации для получения сферических полимерных частиц показано влияние различных параметров, таких как температура процесса, тип и концентрация инициатора полимеризации на свойства образующихся материалов [90, 91]. Изменение содержания мономеров в дисперсной системе, использование ПАВ с различными функциональными группами, варьирование кинетики изменения температуры процесса для увеличения стабильности суспензий и предотвращения агрегации получаемых частиц также в значительной степени влияет на состав и свойства получаемых полимерных частиц [92, 93]. Такие эффекты характерны и для эмульсионной полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ для получения пористых полимерных материалов.

Тип и концентрация стабилизаторов. Авторами работы [54] показано влияние концентрации Span 80, использованного в качестве стабилизатора обратных ВКЭ с различными долями дисперсной фазы, на морфологию высокопористого полистирола, полученного полимеризацией дисперсионной среды таких эмульсий (рисунок 1.11).

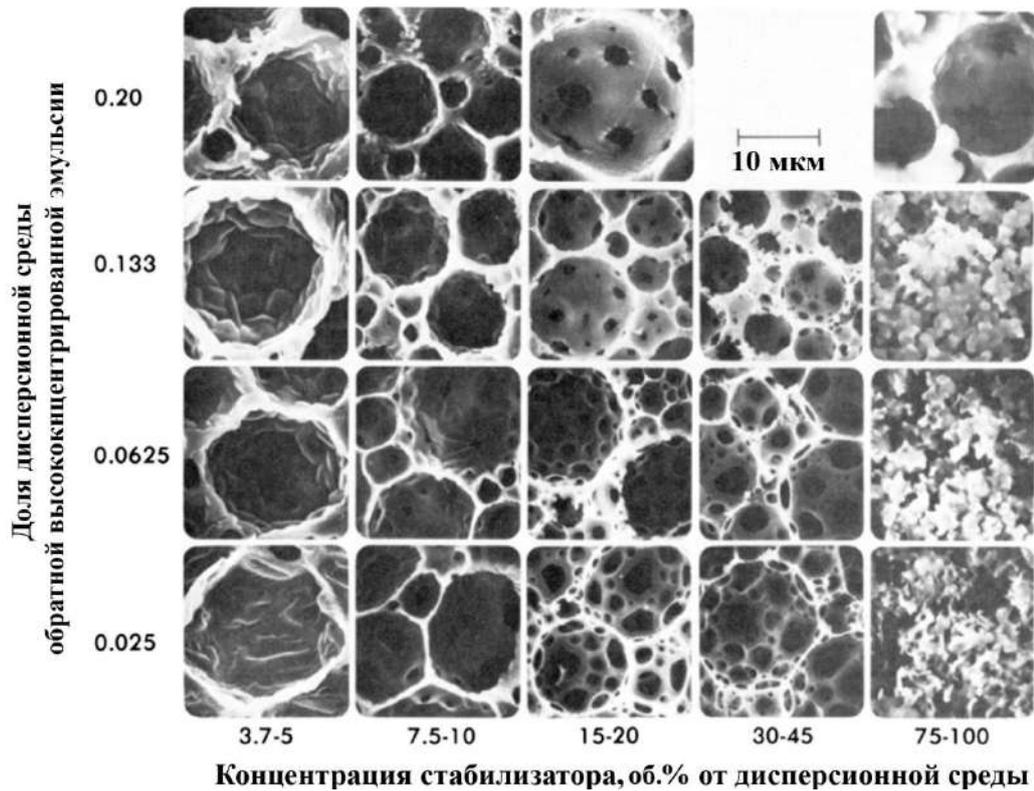


Рисунок 1.11 - Структура высокопористого полистирола, полученного полимеризацией дисперсионной среды обратной ВКЭ с разными объемными долями дисперсионной среды и Span 80 [54]

Как видно из представленного рисунка, с увеличением концентрации Span 80, используемого в качестве стабилизатора, для всего диапазона концентраций дисперсионной среды (столбцы на рисунке 1.11) при увеличении концентрации стабилизатора (строки на рисунке 1.11) наблюдается уменьшение размера пор высокопористого полистирола и образование вторичных отверстий при концентрации стабилизатора 15-20 об.% (центральный столбец на рисунке 1.11). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ размер вторичных отверстий увеличивается. При этом при очень высоких концентрациях стабилизатора (сравнимых с концентрацией дисперсионной среды, правый столбец рисунка 1.11) пористая структура разрушается.

Таким образом, концентрация стабилизатора оказывает влияние как на пустоты, так и на вторичные отверстия в стенках пор в высокопористых

полимерных материалах [94]. Для разной доли дисперсной фазы из-за разницы в толщинах полимерных стенок и размерах капель дисперсной фазы появление большого количества вторичных отверстий может наблюдаться при разных концентрациях стабилизатора [16, 54, 79].

В обратных ВКЭ Пикеринга капли дисперсной фазы часто большего размера (50-100 мкм) в сравнении с каплями дисперсной фазы эмульсий, стабилизированных ПАВ (1-20 мкм). Соответственно, в процессе полимеризации дисперсионной среды таких эмульсий образуются более толстые полимерные стенки между порами, что может препятствовать образованию вторичных отверстий [2, 51, 72, 95].

Однако при определенных условиях из обратных ВКЭ Пикеринга можно получить материал с системой взаимосвязанных открытых пор [96, 97]. Например, пористые материалы из меламинформальдегидной смолы с взаимосвязанными порами со вторичными отверстиями в стенках были получены полимеризацией дисперсионной среды стабилизированных наночастицами лигнина обратных ВКЭ, содержащих меламин-формальдегид в качестве дисперсионной среды. Молекулы лигнина переходили с поверхности раздела фаз в объем органической фазы при взаимодействии с молекулами дисперсионной среды, за счет чего увеличивалась интенсивность коалесценции капель, что могло привести к образованию вторичных отверстий в ходе полимеризации дисперсионной среды эмульсии [97].

Использование смесей наночастиц и ПАВ для стабилизации ВКЭ и получения пористых полимерных материалов на их основе также может привести к образованию системы открытых пор [98-100]. В работе [98] отмечается, что в обратных ВКЭ концентрации ПАВ до 5 об.% от объема дисперсионной среды обычно недостаточно для получения типичной взаимосвязанной структуры открытых пор полимерного материала. Однако авторы работы получили высокопористый материал из сополимера стирола и дивинилбензола с высокой

долей открытых пор за счет использования в качестве стабилизатора обратных ВКЭ неионогенного ПАВ Nupurmer 2296 (до 5 об.% от мономеров) и наночастицы оксида кремния (3 мас.% от мономеров). При добавлении Nupurmer 2296 в состав обратных ВКЭ происходила адсорбция молекул ПАВ на границе раздела фаз между частицами на поверхности капли, что приводило к снижению межфазного натяжения. ПАВ также адсорбировалось на поверхности частиц, препятствуя их агрегации. При этом во время перемешивания после добавления ПАВ капли дисперсной фазы распадались на более мелкие, а пленки дисперсионной среды между каплями дисперсной фазы истончались, что приводило к образованию вторичных отверстий в более тонких полимерных стенках получаемых пористых полимерных материалах в сравнении с материалами, полученными из эмульсий Пикеринга, не содержащих ПАВ [98, 99].

В работе [100] было представлено исследование влияния наночастиц SiO_2 со средним размером 15 нм и Span 80 на структуру и размер пор высокопористых материалов из сополимера стирола и дивинилбензола, полученных из обратных ВКЭ. Пористый полимерный материал с относительно небольшими взаимосвязанными за счет вторичных отверстий порами, но широким распределением пор по размерам был получен при полимеризации дисперсионной среды ВКЭ, стабилизированной ПАВ, в то время как пористый материал с более крупными закрытыми порами и относительно узким распределением пор по размерам - полимеризацией дисперсионной среды обратной ВКЭ Пикеринга (рисунок 1.12) [100].



Рисунок 1.12 - Схематическое изображение влияния типа стабилизаторов ВКЭ на структуру пор материала, полученного полимеризацией её дисперсионной среды [100]

Таким образом, для получения высокопористых полимерных материалов и последующего их использования в качестве сорбентов нефтепродуктов целесообразно стабилизировать исходные обратные ВКЭ смесью ПАВ и наночастиц, так как в этом случае в объеме материала образуются открытые взаимосвязанные поры, что позволяет жидкости проникать вглубь материала.

Тип и соотношение мономеров в дисперсионной среде. Тип и соотношение мономеров в дисперсионной среде обратной ВКЭ влияют на её вязкость и растворимость ПАВ и ВМС в дисперсной фазе и дисперсионной среде. Авторами работы [95] были получены высокопористые полимерные материалы из эмульсий с дисперсионной средой из стирола, стабилизированных сульфированным полистиролом. В структуре полученного материала практически отсутствовали вторичные отверстия. При этом из эмульсий с дисперсионной средой из н-бутилакрилата были получены пористые материалы с системой открытых пор. За счет большей растворимости сульфированного полистирола в н-

бутилакрилате, предположительно, уменьшалось его количество на поверхности капель и увеличивает интенсивность их коалесценции [95].

Порообразователи. В качестве веществ, влияющих на морфологию получаемых пористых полимерных материалов, могут быть использованы порообразователи, например, н-гептан или толуол, которые способствуют образованию вторичных отверстий и увеличению площади удельной поверхности пористых материалов. Порообразователи, не вступающие в реакции полимеризации, предварительно добавляют в органическую фазу перед получением обратных ВКЭ. В ходе протекания процесса полимеризации порообразователь остается в объеме образующегося полимерного материала в виде жидкости. За счет испарения молекул порообразователя в ходе процесса полимеризации и сушки или при его экстракции различными растворителями происходит образование дополнительных пор на месте удаленной жидкости, а также изменение шероховатости поверхности, что приводит к увеличению удельной площади поверхности пор [72, 101]. Так, авторами [101] было показано влияние порообразователей на структуру высокопористых полимерных материалов из полидивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ, стабилизированных Span 80. Пористые материалы с относительно низкой площадью удельной поверхности ($312 \text{ м}^2/\text{г}$) были получены с использованием толуола. Материалы с более высокой удельной поверхностью ($554 \text{ м}^2/\text{г}$) были получены при использовании хлорбензола и 2-хлорэтилбензола благодаря их большей растворимости в дивинилбензоле и, соответственно более сильному вспениванию при удалении большего количества порообразователя, приводящего к сильному изменению шероховатости поверхности.

Тип и концентрация инициатора полимеризации. На структуру получаемых полимерных пористых материалов может влиять не только состав исходной эмульсии, но и условия проведения процесса полимеризации дисперсионной среды. Несмотря на многообразие возможных механизмов

полимеризации, таких как полимеризация с обратимой передачей цепи [102, 103], полимеризация с переносом атомов [104], ступенчатая полимеризация [105], полимеризация по механизму реакции Дильса-Адлера [106], полимеризация с раскрытием цикла [107], самой распространенной и легко реализуемой, в том числе в дисперсных системах, остается термически инициируемая радикальная полимеризация при использовании веществ - инициаторов полимеризации [51, 92], которая подходит для получения пористых сополимеров стирола и дивинилбензола методом полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ.

На структуру и размер пор получаемых материалов может влиять природа инициатора полимеризации. Авторы работы [108] на примере ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,75 показали, что тип инициатора влияет на образование вторичных отверстий в стенках пор полимерного материала из диметакрилата пропиленфумарата (рисунок 1.13).

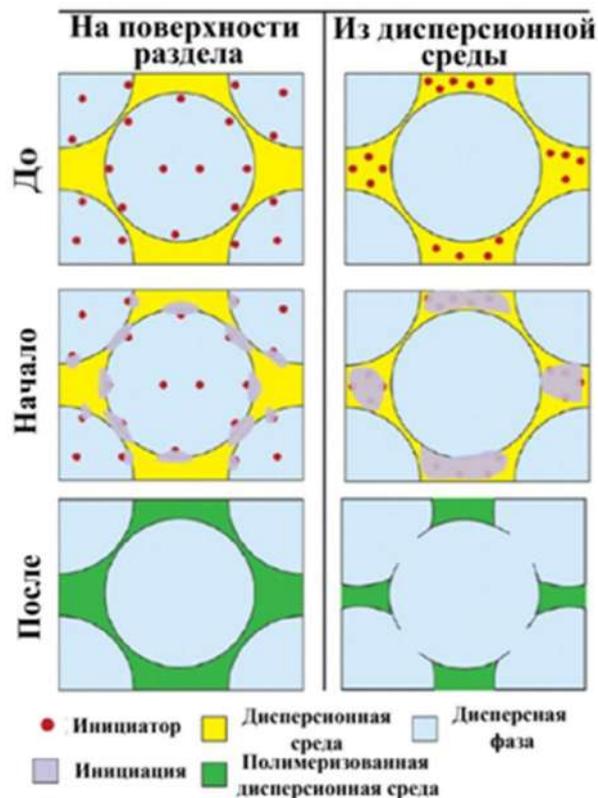


Рисунок 1.13 - Схема влияния типа инициатора радикальной полимеризации на структуру высокопористого полимерного материала, полученного из обратной ВКЭ [108]

При термическом инициировании и использовании маслорастворимого инициатора бензоилпероксида полимеризация протекает в объеме дисперсионной среды на протяжении всего времени процесса. При использовании водорастворимого инициатора персульфата аммония полимеризация начинается вблизи поверхности капель дисперсной фазы, а затем распространяется в объем дисперсионной среды.

По мнению авторов при использовании водорастворимого инициатора образующиеся вблизи поверхности капель полимерные молекулы препятствуют коалесценции капель и, как следствие, образованию вторичных отверстий в стенках пор [108].

Однако, как показано в работах [24, 52-54], при использовании водорастворимых инициаторов полимеризации, таких как персульфат калия, образуются вторичные отверстия в стенках пор полимерных материалов из стирола и дивинилбензола, полученных на основе обратных ВКЭ.

Сшивающие агенты. В значительной степени на структуру пор и прочностные свойства (модуль упругости, прочность) получаемых полимерных материалов может оказывать влияние сшивка полимерных молекул с помощью сшивающих агентов при радикальной полимеризации [2, 24, 51, 52].

Авторы работы [109], например, отмечают, что высокопористые материалы из стирола являются жесткими и хрупкими, что делает их непригодными для применения в областях, требующих от материалов гибкости и прочности. Использование сшивающего агента, такого как полиуретандиакрилат, позволяет получать высокопористые полимерные материалы с лучшими прочностными свойствами [109].

Таким образом, необходимо изучать влияние состава и параметров получения исходных ВКЭ, а также параметров процесса полимеризации на структуру и размер пор пористых полимерных материалов. При использовании метода полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ можно получать

материалы с разной пористостью, достигая доли пор 0,95 и выше, разным размером пор-пустот и вторичных отверстий. Высокая пористость и возможность изменения размера пор в высокопористых полимерных материалах, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ, позволяют использовать их в качестве сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов.

1.4.3 Сорбция нефтепродуктов высокопористыми полимерными материалами, полученными полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий

Разливы нефтепродуктов могут возникать при добыче и транспортировке нефтепродуктов, в результате аварий на нефтяных танкерах, баржах, трубопроводах, морских и наземных буровых установках [110, 111]. Нефть является многокомпонентной жидкостью, свойства которой значительно зависят от места добычи. Помимо органических молекул нефть содержит некоторое количество металлов в различных формах, которые могут быть извлечены с помощью жидкостной экстракции [112], что может повлиять на поглощение нефти сорбентами. Нефть также способна образовывать устойчивые водонефтяные эмульсии [113, 114], которые также изменяют свои свойства в зависимости от температуры и содержания солей в воде, в том числе при кристаллизации льда в таких эмульсиях при пониженной температуре [115]. Поэтому ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов является сложным многостадийным процессом, включающим в себя различные методы.

Методы локализации и ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов можно разделить на:

- Механический метод;
- Сжигание на месте разлива;
- Химический метод;
- Биохимический метод;

- Сорбционный метод [116, 117].

Механический метод при разливах на водных объектах заключается в использовании боновых заграждений для локализации места разлива и скиммеров – устройств для первичного сбора нефтепродуктов. Скиммеры собирают основной объем разлитой нефти, однако после их использования на поверхности воды остаются тонкие плёнки нефтепродуктов. Дальнейшее удаление нефтепродуктов скиммерами неэффективно, занимает относительно длительное время, затрудняется неблагоприятными погодными условиями [118].

Сжигание нефтепродуктов на месте разлива может быть эффективно в различных условиях, в том числе и арктических, однако является самым неэкологическим методом, губительно действующим на фауну и флору, загрязняющим объекты окружающей среды продуктами сгорания [119].

Химический метод заключается в использовании отвердителей, дисперсионных агентов, способных образовывать с углеводородами устойчивые нерастворимые в воде соединения. Однако очистка водных объектов при использовании химических веществ требует применения нескольких методов в совокупности для сбора отвержденных нефтепродуктов, а также может приводить к вторичному загрязнению водных объектов в случае использования токсичных отвердителей [120-122].

Биохимический метод основан на применении микроорганизмов, которые используют углеводороды в процессе жизнедеятельности в качестве питательных веществ. Однако биологический распад нефти проходит недостаточно быстро для оперативного ограничения разливов и ликвидации их последствий [123].

Сорбционный метод заключается в использовании материалов, способных поглощать и удерживать в своем объеме нефтепродукты. Сорбенты обладают высокой скоростью поглощения нефтепродуктов, возможностью извлечения нефтепродуктов после окончания процесса сорбции, повторного использования. Сорбционный метод может быть использован для окончательной доочистки

водных объектов и эффективного удаления тонких пленок нефтепродуктов с поверхности воды [124].

Основными характеристиками сорбентов, по которым сравнивают их эффективность при ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов с поверхности водных объектов, являются:

- количество нефтепродукта, которое может поглотить сорбент (сорбционная ёмкость);
- гидрофобность;
- плавучесть (способность удерживаться на поверхности воды; если сорбент недостаточно гидрофобен, он может заполняться водой и тонуть) и устойчивость к воздействию воды, ветра, изменению температуры;
- стоимость удаления с поверхности воды единицы массы или объема нефтепродукта;
- отсутствие токсичности, биоразлагаемость или возможность многократного использования, простота регенерации и утилизации [125-128].

Процесс сорбции нефтепродуктов можно разделить на два этапа: диффузия нефтепродуктов к границе раздела фаз между сорбентом и средой, из которой происходит сорбция, и поглощение нефтепродуктов сорбентом посредством капиллярных сил с заполнением пор сорбента [129-132]. Часто лимитирующей скоростью процесса стадией является именно диффузия нефтепродуктов к границе раздела фаз [133]. Однако капиллярные явления также вносят вклад в различие в скоростях сорбции органических жидкостей различными пористыми материалами. Высота поднятия жидкости по капиллярам зависит от структуры и размера пор, межфазного натяжения, параметров жидкости, таких как краевой угол смачивания. Количество нефтепродукта, которое может поглотить сорбент,

зависит от пористости сорбента и способности сорбента набухать в нефтепродукте [134].

Существует несколько классов материалов, которые потенциально можно использовать в качестве сорбентов нефтепродуктов. Их можно разделить на:

- Неорганические;
- Органические природные;
- Органические синтетические материалы [135, 136].

К неорганическим минеральным сорбентам относят цеолиты, глинистые и углеродные материалы [137, 138]. К органическим природным сорбентам можно отнести продукты сельскохозяйственной и текстильной промышленности, например, отходы хлопка, рисовая солома или различные природные материалы, способные впитывать жидкости, такие как торфяной сфагновый мох [139-143]. Органические синтетические материалы представляют собой синтетические полимерные материалы различного типа, полученные непосредственно из мономеров или путём переработки полимерсодержащих отходов [144, 145].

В таблице 1.1 представлены некоторые виды имеющихся на рынке сорбентов нефтепродуктов [146-148]. Необходимо отметить, что принятой в литературных источниках размерностью сорбционной ёмкости является кг/кг, то есть максимальная масса поглощенного нефтепродукта на единицу массы сорбента. Так как нефтепродукты являются жидкостями с различными плотностями, а плотность нефти может изменяться в зависимости от месторождения, следовало бы использовать размерность л/кг или м³/кг, что отражало бы непосредственный объем поглощаемой жидкости. В этом случае значение сорбционной ёмкости для сорбентов, не набухающих в нефтепродуктах, приближалось бы к доле открытых пор в материале. При использовании размерности кг/кг имеет смысл сравнивать эффективность разных сорбентов, основываясь на сорбционной емкости по отношению к нефтепродуктам с одинаковой плотностью.

Таблица 1.1 - Сорбенты нефтепродуктов, представленные на рынке

Класс материалов	Название	Материал	Поставщик	Заявляемая сорбционная ёмкость по нефтепродуктам, кг/кг
Неорганические минеральные материалы	«Профсорб ультра»	Вспученный вермикулит	ООО «Терра Экология Инжиниринг», г. Москва	1,5 (нефть)
	«Карбоверм»	Вспученный вермикулит	ЗАО ПО «Консорн», г. Владивосток	8,0 (нефть)
	«ПИРОСОРБ БИО»	Пиролитический углерод	ООО «Эковторресурс», г. Астрахань	15,0 (нефть), 19,0 (дизельное топливо)
	«SORBIX»	Кальцинированная диатомовая глина	IMERYS Industrial Minerals, Дания	5,0-7,0 (дизельное топливо)
	«ЦТР-СОРБ»	Цеолит	ООО «ЗХК «Экотек», г. Москва	0,5 (бензин) 0,6 (дизельное топливо) 0,8 (нефть)
Органические природные	«Лессорб-Экстра»	Торфяной сфагновый мох	ООО «Лессорб», г. Брянск	7,0 (бензин) 9,5 (дизельное топливо)

материалы				10,0 (нефть)
	«Белнефтесорб-экстра»	Торф	ЗАО «Белнефтесорб», Республика Беларусь	3,0 (нефть)
	«Spill-Sorb»	Торфяной сфагновый мох	Spill-Sorb Canada Inc., Канада	9,0 (нефть)
	«РС/ГС»	Шелуха риса, Гречихи	ООО «Баквит-Сорбент», Татарстан	8,0 (нефть)
Органические синтетические материалы	«OPUB BLUE»	Полипропилен	ООО "ТИЭТ", г. Серпухов	11,0-13,0 (моторное масло 10W/40)
	«С-ВЕРАД»	Полипропилен	ООО «ПРИОРИТЕТ», ПП «Арталия», г. Тула	20,0-25,0 (нефть)
	«Ньюсорб-ППУ»	Пенополиуретан	ООО "ЛАРН 32", г. Москва	32,0 (нефть)

Для распространенных на рынке неорганических минеральных сорбентов из вермикулита, цеолитов и подобных материалов характерна относительно невысокая сорбционная ёмкость по нефтепродуктам. В свою очередь, для материалов данного класса, имеющих более высокую сорбционную ёмкость, (глинистые и углеродные материалы) применение в качестве сорбентов нефтепродуктов ограничивают прочностные характеристики и вероятность разрушения после первого цикла сорбции, а также невозможность десорбции без разрушения образца.

Исследование и разработка новых неорганических сорбентов нефтепродуктов направлены на увеличение гидрофобности, сорбционной ёмкости и селективности за счёт модификации поверхности. Например, авторы работы

[149] гидрофобизировали поверхность монтмориллонита за счет модификации додецилдиметиламмонийбромидом. Модификация поверхности материала привела к увеличению сорбционной емкости по дизельному топливу на 1,9 кг/кг (до 5,2 кг/кг) в сравнении с сорбентом с немодифицированной поверхностью.

Опубликованы работы по сорбции нефтепродуктов аэрогелями на основе оксида кремния и создания на их основе композиционных материалов для использования в качестве сорбентов нефтепродуктов [150-152]. Например, сорбционная емкость триметилсилилированного аэрогеля на основе оксида кремния по дихлорметану составила 16 кг/кг [152], что говорит о достижимости относительно высокой сорбционной ёмкости для неорганических сорбентов нефтепродуктов. Однако модификация поверхности повышает стоимость сорбентов, получение аэрогелей также относительно дорого, что снижает эффективность удаления разливов нефтепродуктов при использовании неорганических материалов.

Органические природные материалы, несмотря на дешевизну, биоразлагаемость и отсутствие токсического действия на водные объекты, как правило, гидрофильны, обладают низкой плавучестью и сорбционной ёмкостью в сравнении с другими сорбентами [139-142]. При помощи термической или химической обработки природных сорбентов можно увеличить относительно невысокую сорбционную ёмкость. Например, авторы работы [153] с помощью пиролиза рисовой шелухи при 480 °С в течение 3 ч получили сорбент, обладающий сорбционной ёмкостью по сырой нефти 9,2 кг/кг за счет увеличения концентрации аморфного диоксида кремния в шелухе в процессе пиролиза. В работе [154] был получен материал на основе волокон хлопка с сорбционной ёмкостью по н-гексану 21,1 кг/кг. Обработка волокон с помощью соляной кислоты привела к увеличению сорбционной ёмкости до 25,2 кг/кг за счет увеличения шероховатости и увеличения гидрофобности из-за изменения содержания лигниноцеллюлозы [154]. Однако увеличение сорбционной емкости

не сопровождается достаточным увеличением гидрофобности и плавучести для избегания затопления сорбента с поглощенным нефтепродуктом. А также не позволяет многократно использовать сорбент без снижения его емкости и прочности [132].

Одними из наиболее перспективных материалов для сорбции нефтепродуктов после аварийных разливов, в том числе с поверхности водных объектов, являются органические синтетические материалы. Они могут быть гидрофобными, а при функционализации поверхности различными органическими группами способны стать супергидрофобными (контактный угол с водой больше 150°) [155]. Полимерные материалы, применяемые в качестве сорбентов, обладают высокой плавучестью, устойчивы к воздействиям окружающей среды, имеют большую сорбционную ёмкость относительно других классов материалов (таблица 1.1). Для большей эффективности пористые полимерные сорбенты можно получать в виде сферических частиц небольшого размера. При этом существует возможность с достаточно высокой степенью выхода необходимой фракции разделять полимерные частицы по размерам с помощью проточного фракционирования [156].

Пористые полимерные сорбенты, полученные полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ, благодаря контролируемому размеру пор и пористости, обладают более высокой сорбционной ёмкостью по нефтепродуктам в сравнении с рыночными образцами. Используя такие материалы в качестве сорбентов нефтепродуктов, можно эффективно удалять тонкие нефтяные плёнки с поверхности водных объектов, применять сорбенты в нескольких циклах сорбции-десорбции [13-15].

Высокопористые материалы такого типа получают из различных полимеров. В работе [157] был создан материал с долей открытых пор 0,8 на основе обратной ВКЭ с дисперсионной средой из бутилметакрилата и дивинилбензола. Полученный материал показал сорбционную ёмкость 15,4, 17,3,

13,4 кг/кг по бензолу, дихлорметану, тетрагидрофурану, соответственно. Подобный материал из тех же полимеров с долей открытых пор 0,8 в работе [14] обладал сорбционную ёмкость по хлороформу, равную 31,5 кг/кг.

Для более эффективного использования высокопористых полимерных материалов в качестве сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов необходимо, чтобы стоимость материала не была высокой. Поэтому использование мономеров с относительно высокой ценой, дорогостоящих реактивов с высокой степенью очистки, применение лиофильной сушки для удаления водной фазы представляется нежелательным.

Наиболее эффективным материалом для получения сорбентов нефтепродуктов с точки зрения соотношения стоимости, доступности исходных мономеров и эффективности может стать полистирол и его сомомеры.

Авторы работы [158] получили полимеризацией дисперсионной среды обратной ВКЭ полистирол с долей открытых пор 0,9. Сорбционная ёмкость данного материала составила по бензолу составила 18,7 кг/кг, дихлорметану - 20,2 кг/кг, бензину - 16,5 кг/кг.

Для улучшения свойств получаемого пористого полимерного сорбента используют стирол совместно с его сомомерами, самым распространенным из которых является дивинилбензол. Так, авторы работы [159] получили пористый сополимер стирола и дивинилбензола с пористостью до 0,995 полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ. Дисперсионная среда исходных эмульсий состояла из смеси стирола и дивинилбензола с концентрацией дивинилбензола от 10 до 50 об.%. Наилучшие сорбционные свойства демонстрировал полимерный материал со средним размером пор 5 мкм, полученный из эмульсии, содержащей 10 об.% дивинилбензола в дисперсионной среде. Данный материал обладал гидрофобной поверхностью (краевой угол смачивания водой 138 °), и сорбционной емкостью по вакуумному маслу 11 кг/кг, нитробензолу 16 кг/кг и хлороформу 19 кг/кг. Авторы отмечают, что полученные полимерные материалы

поглощали жидкости не более чем за 15 с и выдерживали без разрушения до 10 циклов использования после десорбции поглощенного нефтепродукта в ходе высушивания под вакуумом в течение 30 мин при 60 °С.

Авторы работы [160] получили высокопористый материал из полипропиленимина и сополимера стирола, этилена и бутилена полимеризацией дисперсной фазы обратной ВКЭ с последующей лиофильной сушкой. Сорбционная ёмкость данного материала составила 32,2 кг/кг по хлороформу, 23,8 кг/кг по дизельному топливу, 31,5 кг/кг по моторному маслу. Десорбция механическим сжатием позволяла извлечь до 82% поглощенного нефтепродукта. Полученный пористый полимерный сорбент выдерживал до 40 циклов сорбции-десорбции без разрушения.

При добавлении частиц, обладающих магнитными свойствами, в состав обратных ВКЭ, можно получить композиционный полимерный высокопористый наноматериал. Такой композиционный материал будет обладать свойствами исходного полимерного материала при сорбции нефтепродуктов, а магнитные частицы, используемые в качестве наполнителя, будут давать возможность собрать сорбент магнитным полем после окончания процесса сорбции (рисунок 1.14) [161].

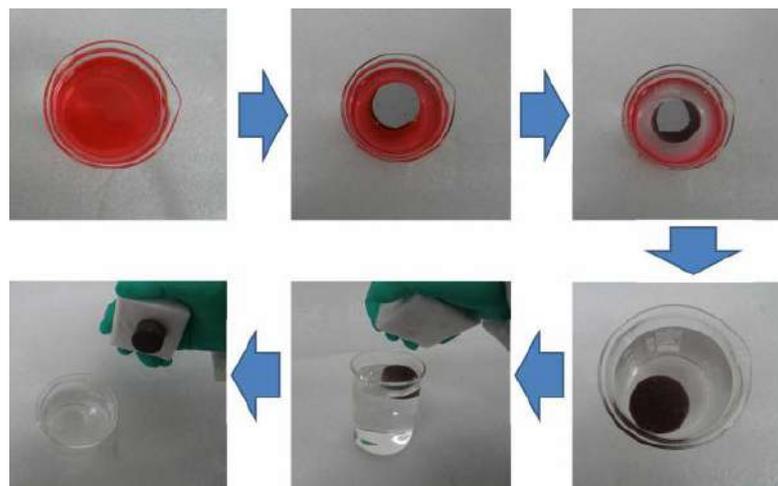


Рисунок 1.14 - Демонстрация удаления моторного масла высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола композитом с частицами карбонильного железа [161]

Наличие магнитных частиц способно придать дополнительную гидрофобность композиту. Авторы работы [13] получили пористый полимерный композиционный материал из полистирола и дивинилбензола с частицами Fe_3O_4 размером 200 нм кубической формы. Данный композиционный материал имел краевой угол смачивания водой 156° , а пористый сополимер стирола и дивинилбензола, не содержащий наночастицы – 124° [13].

Магнитные наночастицы могут окисляться, что ухудшает их свойства. Также для большей эффективности материала наночастицы должны быть равномерно распределены в матрице композита. Для предотвращения окисления, улучшения равномерности распределения в матрице, а также усиления взаимодействия между наполнителем и матрицей для улучшения прочностных свойств поверхность наночастиц может быть модифицирована. Так, авторы работы [162] получили сорбент нефтепродуктов с магнитными свойствами на основе коммерческой амортизационной пены путем её пропитки в дисперсии наночастиц магнетита, а затем в смеси стирола и дивинилбензола с последующей полимеризацией мономеров для создания гидрофобного слоя. Для сравнения также были использованы наночастицы магнетита с модифицированной олеиновой кислотой поверхностью. Сорбционная емкость полученного пористого материала в случае использования наночастиц с непокрытой поверхностью по дизельному топливу и н-октану достигала 12,5 и 10,4 кг/кг соответственно. При использовании наночастиц магнетита с модифицированной олеиновой кислотой поверхностью сорбционная ёмкость увеличивалась до 17,8 и 14,4 кг/кг для дизельного топлива и н-октана. Авторы работы предполагают, что увеличение сорбционной емкости было связано с образованием более толстого и однородного слоя из сополимера стирола и дивинилбензола, что было подтверждено ТГА-анализом. Это может свидетельствовать о том, что модификация гидрофильных наночастиц магнетита олеиновой кислотой может привести к лучшему их

распределению в объеме композиционного пористого полимерного сорбента и улучшению сорбционных свойств такого материала.

При этом модификация поверхности магнитных наночастиц полистиролом [163] может позволить использовать непосредственно наночастицы в качестве материала для разделения нефтепродуктов и воды путем магнитной сепарации. Однако наночастицы сами по себе не обладают пористой структурой и, как следствие, позволяют удалять сравнительно небольшое количество нефтепродукта с поверхности воды (сорбционная емкость по нефтепродуктам 2-3 кг/кг), а их регенерация для повторного использования требует дополнительных ресурсов.

Таким образом, полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ можно получить высокопористые полимерные материалы. Варьирование состава и условий получения исходных обратных ВКЭ будет приводить к изменению начального размера капель дисперсной фазы эмульсии, интенсивности процессов коалесценции и оствальдова созревания. Добавление наночастиц в состав ВКЭ в случае их адсорбции на границе раздела фаз может увеличивать стабильность эмульсий. Изменение условий полимеризации приведет к изменению пористости, структуры и размера пор-пустот и вторичных отверстий пористых полимерных материалов.

Изучение влияния различных параметров на устойчивость обратных ВКЭ и размер капель их дисперсной фазы, размер и структуру пор полимерных материалов позволит выбрать условия получения сорбентов, способных эффективно удалять нефтепродукты с разной вязкостью с поверхности воды. Создание пористых полимерных композиционных материалов с магнитными наночастицами в качестве наполнителя дополнительно улучшит эксплуатационные свойства данных сорбентов.

Глава 2. Методики проведения экспериментов и анализов

2.1. Реактивы и материалы

Для получения высокопористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ использовались следующие реактивы: стирол, дивинилбензол, сорбитанмоноолеат (Span 80), пероксидисульфат аммония, пероксид бензоила, хлорид натрия, бидистиллированная вода. В работе реактивы дополнительной очистке не подвергались. Более подробные данные по этим веществам представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Список использованных реактивов

№	Наименование	Формула	Марка	Назначение
1	Стирол	C_8H_8	Sigma- Aldrich (содержание основного продукта $\geq 98\%$)	Органическая фаза ВКЭ
2	Дивинилбензол	$C_{10}H_{10}$	Sigma- Aldrich (содержание основного продукта $\geq 55\%$)	Органическая фаза ВКЭ
3	Сорбитан моноолеат (Span 80)	$C_{24}H_{44}O_6$	Fluka (содержание основного продукта)	ПАВ

			$\geq 95\%$)	
4	Пероксодисульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 98\%$)	Инициатор полимеризации
5	Бензоилпероксид	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 75\%$)	Инициатор полимеризации
6	Хлорид натрия	NaCl	Реахим, хч	Электролит

2.2 Стандартные методики анализа

2.2.1 Оптическая микроскопия

Для измерения размера капель и изучения структуры обратных ВКЭ использовался оптический микроскоп Axiostar plus, производитель – компания Carl Zeiss, Германия.

Образец ВКЭ, представляющий собой вязкую жидкость, тонким слоем наносили на предметное стекло и накрывали покровным, а затем помещали в микроскоп. Изображения эмульсий фотографировали с помощью цифровой фотокамеры Canon PowerShot G5, подсоединенной к микроскопу при максимальном увеличении до $\times 1000$ без использования поляризующих фильтров.

По полученному изображению рассчитывали размер капель эмульсии на основании измерения не менее чем 100 капель.

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Для исследования структуры получаемых полимерных материалов в выполненной работе использовались изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Перед сканированием образца на него наносился тонкий проводящий слой платины в установке вакуумного напыления NHV Scancoat Six. Затем образец крепился на металлическую подложку с помощью лака и помещался в микроскоп.

Для получения изображений образцов пористого полимера был использован сканирующий электронный микроскоп марки JSM 6510 LV SSD X-MAX фирмы JEOL, Япония с ускоряющим напряжением от 0,5 до 30 кВ и максимальным увеличением до $\times 300000$, разрешающей способностью до 3 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ.

2.2.3 Денситометрия твердых веществ

При выполнении данной работы для измерения истинной плотности и пористости получаемых материалов использовался гелиевый пикнометр Ассурус П 1340. Данный пикнометр состоит из измерительной и расширительной камеры с калибровочными объемами, системы продувки и заполнения гелием, датчиком давления.

Принцип действия прибора основан на вытеснении гелия анализируемым образцом материала из измерительной в расширительную камеру. Объем вытесненного гелия определяется по изменению давления гелия в расширительной камере и равен объёму твёрдой фазы анализируемого образца. Значение массы образца вводится оператором. На основании этих данных в вычислительном электронном блоке пикнометра производится расчёт плотности.

Пористость (доля открытых пор) полученных материалов рассчитывалась по следующей формуле (2.1):

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{ист}}}\right), \quad (2.1)$$

где Π – пористость, ρ – кажущаяся плотность материала, кг/м^3 , $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность материала, кг/м^3 .

Кажущаяся плотность рассчитывалась как отношение массы образца к его геометрическому объёму.

2.2.4 Термогравиметрический анализ

Для определения количества сорбированных нефтепродукта и воды в условиях одновременной сорбции использовался метод термогравиметрии, позволяющий по кривым потери массы оценить соотношение поглощенных жидкостей образцом сорбента.

В работе для получения зависимостей потери массы от температуры нагрева использовался ТГ/ДСК/ДТА термоанализатор SDT Q600, TA Instruments, США. Образец высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола размером около $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ см после сорбции трансмиссионного масла и воды, помещали в тигель из Al_2O_3 , охлаждали до -10 °С и переносили в термоанализатор. Образцы нагревали до 400 °С со скоростью 5 °С/мин в токе воздуха (250 мл/мин). Из кривых потери массы рассчитывали массовые доли поглощенного нефтепродукта и воды.

2.2.5 Магнитометрия

Для исследования магнитных характеристик высокопористых композиционных полимерных материалов с наночастицами Fe_3O_4 использовался метод вибрационной магнитометрии.

Образец порошка наночастиц Fe_3O_4 или высокопористого композиционного полимерного материала с концентрацией наночастиц Fe_3O_4 до 20 мас.%

взвешивался и помещался в измерительную ячейку вибрационного магнитометра VSM-250, Changchun Yingpu, Китай. Напряженность внешнего магнитного поля изменяли от -1.6 MA/m до 1.6 MA/m ($\sim 20 \text{ кЭ}$), измерения проводили при 300 K . По полученным зависимостям намагниченности образцов от напряженности внешнего магнитного поля определяли удельную остаточную намагниченность, удельную намагниченность в поле 20 кЭ и коэрцитивную силу.

Данная часть работы была выполнена в НИТУ «МИСиС» на кафедре физического материаловедения под руководством зав. кафедрой физического материаловедения Савченко А.Г.

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1 Устойчивость и дисперсности высококонцентрированных обратных эмульсий с мономерами в дисперсионной среде

3.1.1 Устойчивость и дисперсность высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой из стирола

Для того чтобы получать полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ высокопористые полимерные материалы с определенной структурой и свойствами необходимо использовать эмульсии, устойчивые к коалесценции в течение соответствующих стадий технологического процесса – периода, предшествующего полимеризации, и в условиях проведения полимеризации дисперсионной среды. Укрупнение капель дисперсной фазы в обратных ВКЭ из-за коалесценции и оствальдова созревания приводит к отслаиванию водной фазы эмульсии. Также, несмотря на то, что капли дисперсной фазы в ВКЭ находятся во флокулированном состоянии, в таких эмульсиях может протекать седиментация, сопровождающаяся еще большим концентрированием эмульсий и отслаиванием части органической фазы [47]. Расслаивание эмульсий, даже частичное, может привести к изменению структуры пористого полимерного материала. Поэтому изучение устойчивости эмульсий, содержащих мономер или смесь мономеров в качестве дисперсионной среды, необходимо для получения полимерных материалов с определенной структурой, а также для определения допустимого интервала времени между технологическими стадиями получения эмульсий и полимеризации.

В данной работе была исследована устойчивость эмульсий с дисперсионной средой из стирола с долей дисперсной фазы (ϕ) 0,75 и 0,95.

Одним из основных факторов, влияющих на устойчивость обратных ВКЭ к коалесценции, является концентрация ПАВ, используемого для стабилизации таких эмульсий. Эмульсии с объемной долей дисперсной фазы 0,75 содержали

Span 80 в диапазоне концентраций от 1,5 до 20 об.% Span 80, а эмульсии с долей дисперсной фазы 0,95 от 5 до 20 об.% Span 80. При концентрации Span 80 менее 5 об.% получить эмульсии с долей дисперсной фазы 0,95 не удалось, так как такого количества ПАВ недостаточно для стабилизации всей межфазной поверхности, образующейся при диспергировании.

Устойчивость обратных ВКЭ с различной концентрацией Span 80 определяли при температуре 25 и 65 °С, то есть температуре хранения эмульсий и температуре, при которой проводили полимеризацию дисперсионной среды обратных ВКЭ.

Органическая фаза, являющаяся дисперсионной средой обратных ВКЭ, представляла собой стирол и Span 80. Дисперсная фаза состояла из бидистиллированной воды. В исследуемые эмульсии не добавлялся инициатор полимеризации.

Эмульсии получали методом диспергирования при постепенном добавлении водной фазы в органическую. Диспергирование при получении обратных ВКЭ проводилось при помощи верхнеприводной мешалки (IKA EUROSTAR power control-visc P1) со скоростью вращения лопастей 1200 об/мин. Водная фаза добавлялась с помощью перистальтического насоса со скоростью 3 мл/мин.

Для определения устойчивости одну из пробирок с ВКЭ термостатировали при температуре 25 °С, а вторую помещали в печь при 65 °С. Количество отслоившейся органической и водной фазы из эмульсий, термостатируемых при 65 °С, измеряли каждый час, а из термостатируемых при 25 °С - каждые сутки.

На рисунке 3.1 показана эмульсия, из которой частично отслоилась водная и органическая фаза.

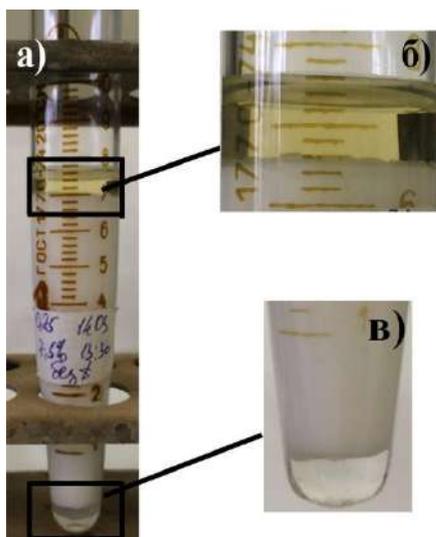


Рисунок 3.1 - Фотографии обратной ВКЭ с исходной объемной долей дисперсной фазы 0,75, содержащей 1,5 об.% Span 80 (а), отслоившейся органической (б) и водной (в) фазы из эмульсии. Время термостатирования при 25 °С – 7 сут.

На рисунке 3.2 представлены кинетические кривые отслаивания водной и органической фазы из эмульсий с начальной долей дисперсной фазы $\phi_0 = 0,75$ при 25 °С.

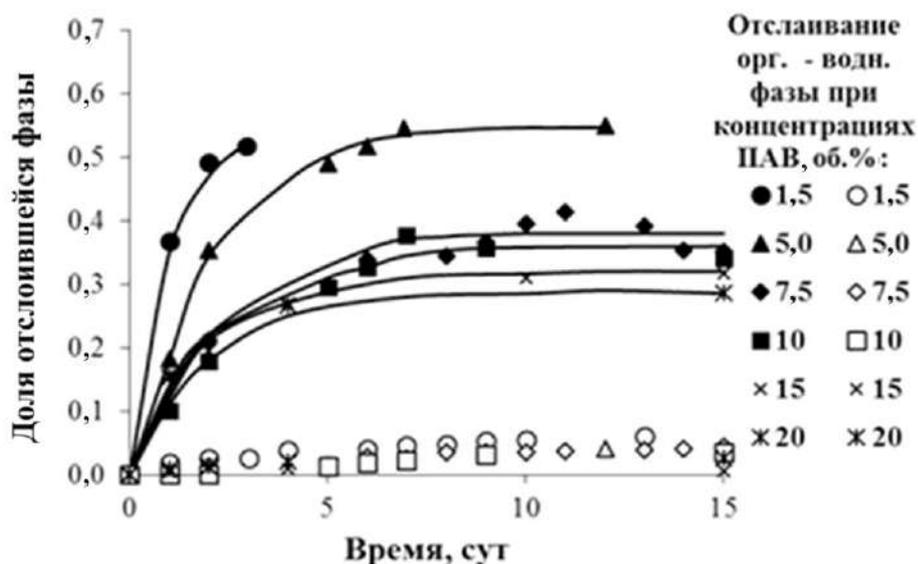


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые отслаивания фаз из эмульсий, содержащих стирол в дисперсионной среде, с исходной объемной долей дисперсной фазы 0,75 при 25 °С

Несмотря на то, что эмульсии были высококонцентрированными, при 25 °С происходило отслаивание органической фазы. Это происходило из-за седиментации капель, приводящей к концентрированию эмульсий. Как видно из кинетических кривых на рисунке 3.2, в начальный момент времени органическая фаза интенсивно отслаивалась из обратных ВКЭ с $\varphi_0 = 0,75$, после чего процесс замедлялся и кривые отслаивания органической фазы выходили на плато. При этом через 7 сут после получения из эмульсий с концентрацией Span 80 до 5 об.% наблюдалось отслаивание до 56% от исходной органической фазы. При увеличении концентрации Span 80 седиментационная устойчивость обратных ВКЭ с $\varphi_0 = 0,75$ возрастала. Это связано с замедлением процесса структурной седиментации [47] и увеличением вязкости дисперсионной среды в результате частичной полимеризации.

Отслаивание водной фазы из данных эмульсий также наблюдалось, однако в значительно меньшей степени, чем отслаивание органической фазы. Кинетические кривые отслаивания водной фазы практически не различались. Устойчивость к коалесценции обратных ВКЭ с исходной долей дисперсной фазы 0,75 высокая: за 15 сут из них отслаивалось не более 5 об.% водной фазы при концентрации Span 80 от 1,5 до 20 об.%

В эмульсиях с $\varphi_0 = 0,95$ не наблюдалось отслаивание органической фазы в течение 14 сут при 25 °С, что свидетельствует об их устойчивости к седиментации.

На рисунке 3.3 представлены кинетические кривые отслаивания водной фазы из эмульсий с $\varphi_0 = 0,95$ при 25 °С.

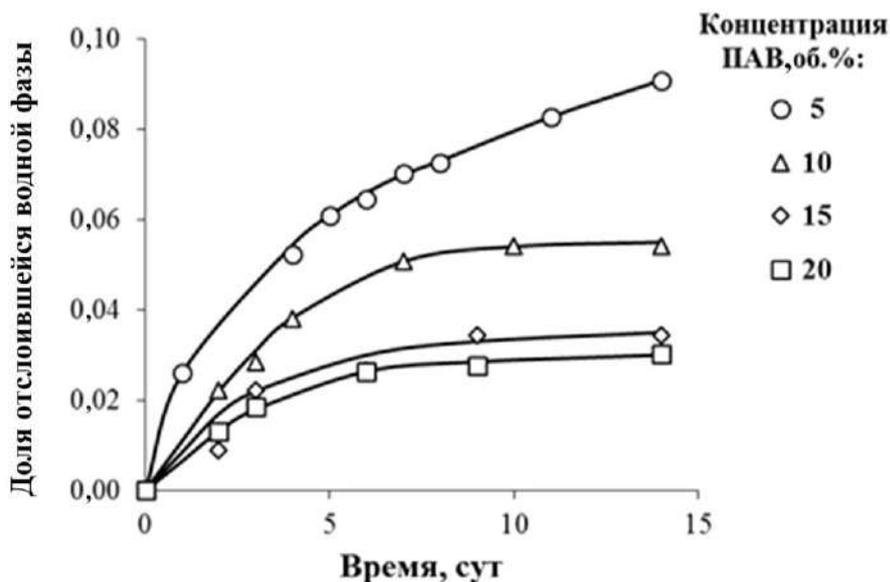


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые отслаивания водной фазы из эмульсий, содержащих стирол в дисперсионной среде, с исходной объемной долей дисперсной фазы 0,95 при 25 °С

Водная фаза незначительно отслаивалась из таких эмульсий с течением времени. Через 7 сут отслаивание водной фазы замедлялось, что также обусловлено увеличением вязкости или затвердеванием дисперсионной среды в результате полимеризации.

На рисунках 3.4 и 3.5 представлены кинетические кривые отслаивания водной и органической фаз при температуре 65 °С из эмульсий с $\varphi_0 = 0,75$ и 0,95, соответственно.

Как и при температуре 25 °С, органическая фаза интенсивно отслаивалась из обратных ВКЭ с $\varphi_0 = 0,75$ при 65 °С в начальный момент времени, а затем процесс замедлялся. Доля отслоившейся органической фазы из эмульсий снижалась с увеличением концентрации Span 80 от 1,5 до 20 об.%. При концентрациях Span 80 до 5 об.% наблюдалось отслаивание 50% от исходной органической фазы в течение 5 ч, что свидетельствует о неустойчивости данных эмульсий и невозможности эффективного их использования для получения пористых полимерных материалов. Эмульсии с концентрацией Span 80

10-20 об.% были более устойчивы. Через 6 ч из эмульсий отслаивалось 20-30 об.% органической фазы, и далее процесс расслаивания практически прекращался. Водная фаза отслаивалась из эмульсий с концентрацией Span 80 5-20 об.% в незначительном количестве, не более 2-5 об.% через 15 ч.

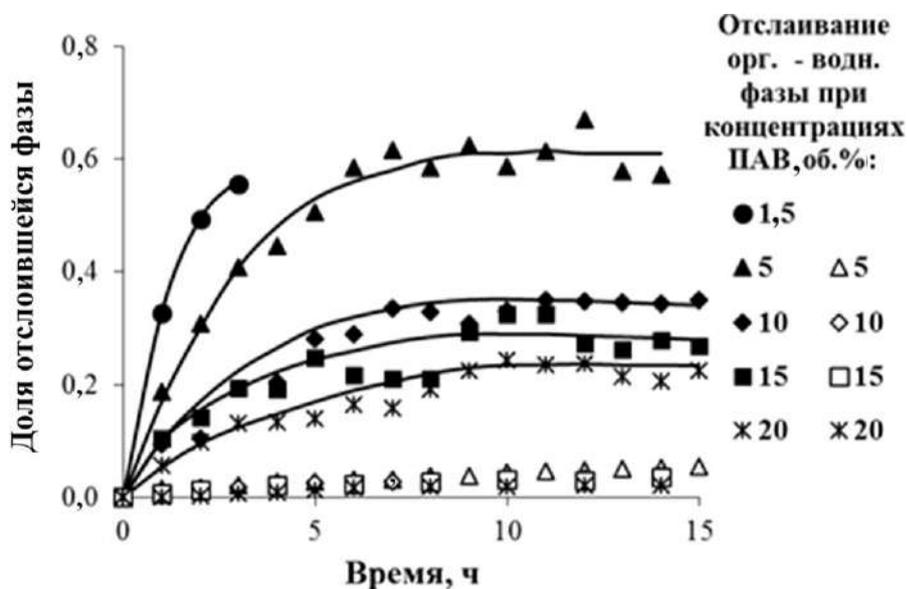


Рисунок 3.4 - Кинетические кривые отслаивания фаз из эмульсий, содержащих стирол в дисперсионной среде, с исходной объемной долей дисперсной фазы 0,75 при 65 °С

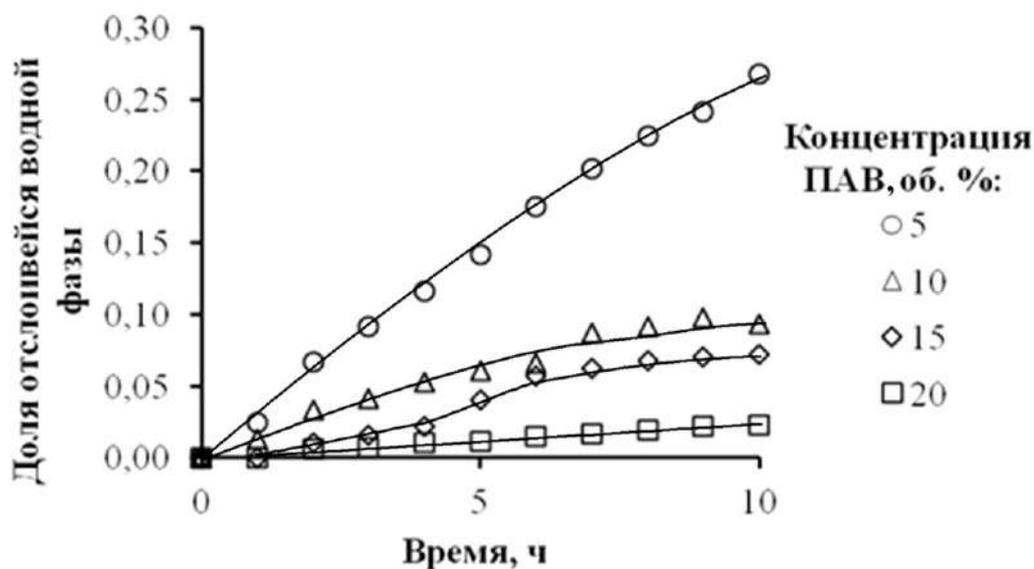


Рисунок 3.5 - Кинетические кривые отслаивания водной фазы из эмульсий, содержащих стирол в дисперсионной среде, с исходной объемной долей дисперсной фазы 0,95 при 65 °С

В эмульсиях с $\varphi_0 = 0,95$ не наблюдалось отслаивания органической фазы при $65\text{ }^\circ\text{C}$ в течение времени исследования, что говорит об их устойчивости к седиментации в том числе и при повышенной температуре.

Устойчивость к коалесценции данных обратных ВКЭ зависела от концентрации Span 80. Доля отслаившейся водной фазы при увеличении концентрации Span 80 резко снижалась.

В обратных ВКЭ с концентрацией Span 80 до 10 об.% его количества было недостаточно для стабилизации всех капель дисперсной фазы, образующихся при диспергировании. В таких эмульсиях интенсивно протекала коалесценция, что приводило к уменьшению межфазной поверхности и достижения предельной адсорбции ПАВ. В эмульсии с $\varphi_0 = 0,75$ прослойки органической фазы между водными каплями более толстые, поэтому скорость коалесценции, интенсивная в начальные моменты времени, существенно замедлялась при их полимеризации. Толщина прослоек дисперсионной среды в эмульсиях с $\varphi_0 = 0,95$ была недостаточна большой, поэтому коалесценция протекала интенсивно, особенно в эмульсиях с 5 об.% Span 80, что видно из кинетической кривой отслаивания водной фазы из такой эмульсии (рисунок 3.5).

В исследованных эмульсиях с $\varphi_0 = 0,75$ и $0,95$ дисперсная фаза состояла из бидистиллированной воды, поэтому в них протекал процесс оствальдова созревания [70], особенно при повышенных температурах. Этот процесс, как и коалесценция, приводит к укрупнению капель дисперсной фазы. Крупные капли менее устойчивы к коалесценции, соответственно, из таких эмульсий должна быстро отслаиваться водная фаза. Однако отслаивание водной фазы из исследуемых эмульсий не было интенсивным. В них, несмотря на отсутствие инициатора, при повышенных температурах протекал процесс полимеризации. В результате процессы коалесценции и оствальдова созревания замедлялись.

По начальным участкам кинетических кривых как тангенс угла наклона касательной были рассчитаны скорости отслаивания в начальный момент времени

водной и органической фаз из эмульсий с $\varphi_0 = 0,75$ и $0,95$. Зависимости скорости отслаивания водной и органической фаз из эмульсий с $\varphi_0 = 0,75$ в начальный момент времени от концентрации Span 80 представлены на рисунках 3.6 и 3.7. В эмульсиях с $\varphi_0 = 0,95$ не наблюдалось отслаивание органической фазы в течение времени исследования, поэтому проведены только зависимости для водной фазы.

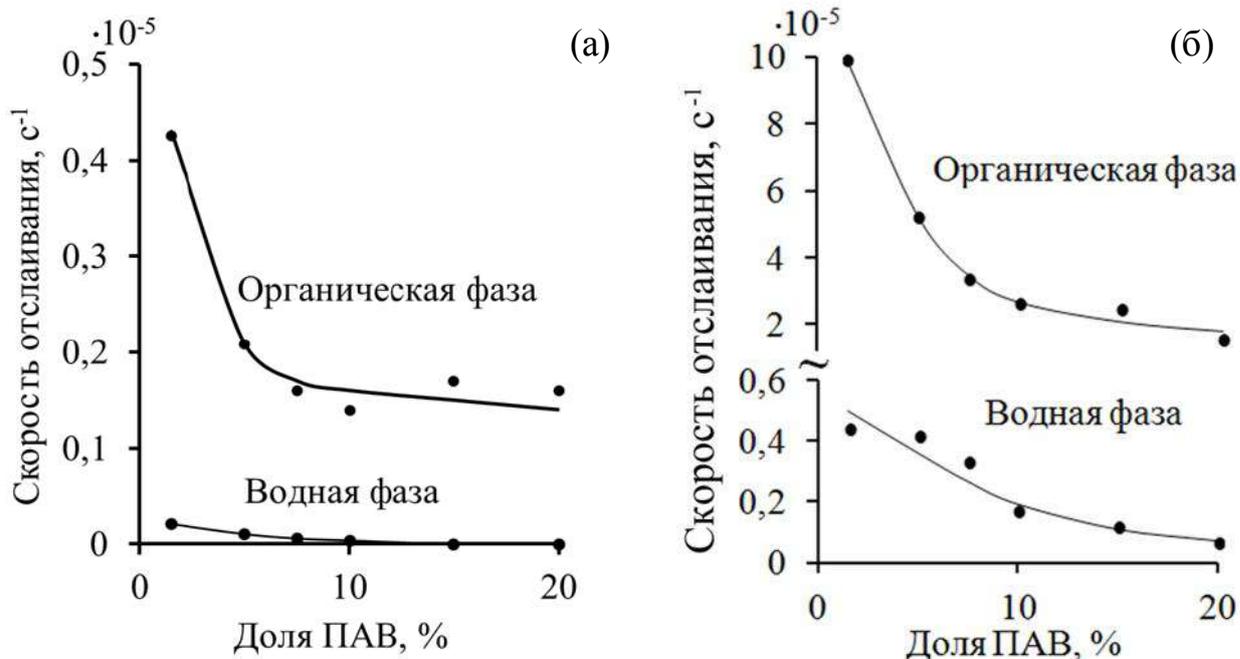


Рисунок 3.6 - Влияние концентрации Span 80 на скорости отслаивания органической и водной фаз из эмульсий, содержащих стирол в дисперсионной среде, в начальный момент времени. Исходная доля дисперсной фазы – $0,75$, температура – 25 (а) и 65°C (б)

В эмульсиях с $\varphi_0 = 0,75$ как при температуре 25 , так и 65°C резко снижалась скорость отслаивания органической фазы в начальный момент времени при увеличении концентрации Span 80 от $1,5$ до $5,0$ об.%. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ до 20 об.% приводило к практически линейному уменьшению скорости отслаивания органической фазы. По величине скорости отслаивания органической фазы при 25 и 65°C различались более, чем в 20 раз. Скорости отслаивания водной фазы из данных эмульсий значительно меньше. При 65°C

скорость отслаивания водной фазы равномерно снижалась при увеличении концентрации Span 80 от 1,5 до 20 об.%, а при 25 °С скорость отслаивания водной фазы слабо зависела от концентрации ПАВ.

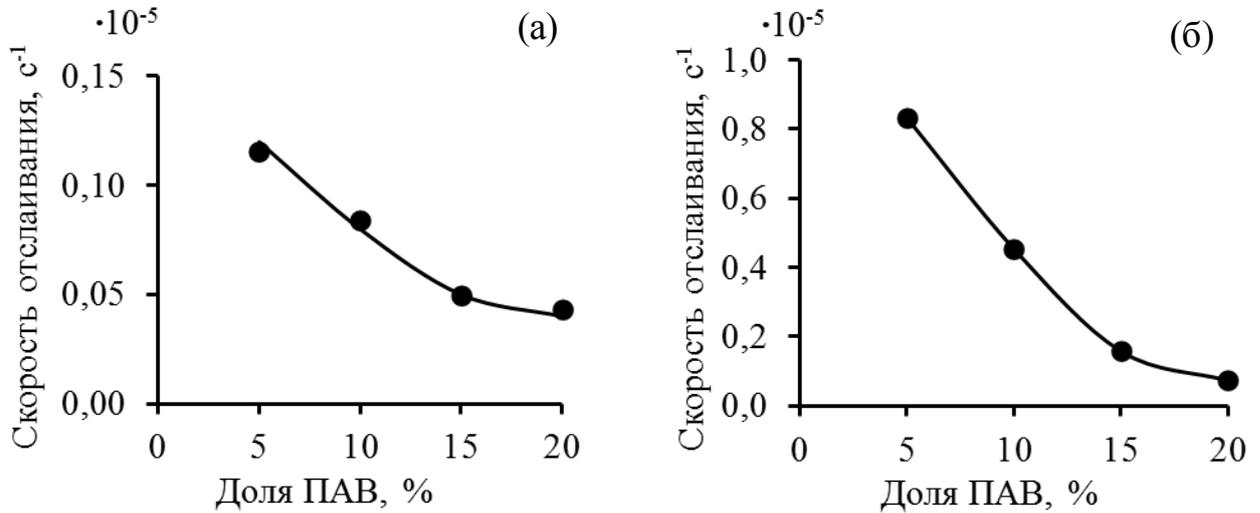


Рисунок 3.7 - Влияние концентрации Span 80 на скорости отслаивания водной фазы из эмульсий, содержащих стирол в дисперсионной среде, в начальный момент времени. Исходная доля дисперсной фазы – 0,95, температура – 25 (а) и 65 °С (б)

Как видно из рисунка 3.7, при увеличении концентрации Span 80 от 5 до 20 об.%, от объёма дисперсионной среды в эмульсиях с $\varphi_0 = 0,95$ скорость отслаивания водной фазы в начальный момент времени снижалась как при 25, так и при 65 °С. Это обусловлено тем, что с увеличением концентрации ПАВ диаметр капель дисперсной фазы в эмульсиях уменьшался, соответственно, возрастала устойчивость таких эмульсий к коалесценции, и скорость отслаивания водной фазы снижалась.

Скорость отслаивания водной фазы из эмульсий с $\varphi_0 = 0,75$ значительно ниже, чем скорость отслаивания водной фазы из эмульсий с $\varphi_0 = 0,95$ как при 25, так и при 65 °С при равных концентрациях Span 80. В обратных ВКЭ с $\varphi_0 = 0,75$ прослойки органической фазы между водными каплями более толстые, поэтому

скорость коалесценции, интенсивная в начальные моменты времени, существенно замедляется при их полимеризации. Толщина прослоек органической фазы в эмульсии с $\phi_0 = 0,95$ меньше. В эмульсиях с низкой концентрацией Span 80 его количества недостаточно для стабилизации всех капель дисперсной фазы, образующихся при диспергировании. В таких эмульсиях интенсивно протекает коалесценция до достижения предельной адсорбции ПАВ на межфазной поверхности.

Распределение капель дисперсной фазы по размерам определяли по микрофотографиям эмульсий, полученным методом оптической микроскопии. Примеры микрофотографии и зависимости распределения по размерам капель дисперсной фазы в обратной ВКЭ с $\phi = 0,95$ и концентрацией Span 80 5 об.% представлены на рисунке 3.8.

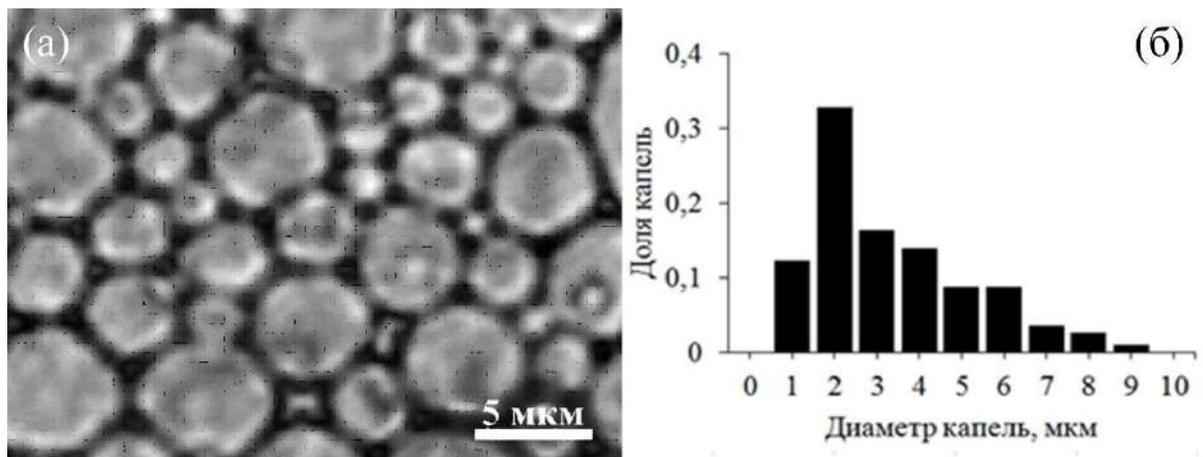


Рисунок 3.8 - Микрофотография (а) и распределение по размерам капель дисперсной фазы (б) эмульсии с долей дисперсной фазы 0,95, содержащей стирол в дисперсионной среде и 5 об.% Span 80

В таблице 3.1 показаны средние диаметры капель дисперсной фазы в обратных ВКЭ с $\phi = 0,75$ и $0,95$, соответственно.

Из приведенных данных видно, что при увеличении концентрации Span 80 с 5 до 20 об.% средний диаметр капель снижался с $3,5 \pm 0,3$ мкм до $2,8 \pm 0,3$ мкм в

эмульсиях с $\varphi = 0,75$ и с $2,7 \pm 0,3$ мкм до $1,5 \pm 0,2$ мкм в эмульсиях с $\varphi = 0,95$. Так как обратные ВКЭ были полидисперсны и капли дисперсной фазы имели сфероподобную форму, то меньшие по размеру капли образовывались в эмульсии с большей долей дисперсной фазы при более плотной упаковке в ограниченном объеме эмульсии для более эффективного заполнения объема эмульсии дисперсной фазой при меньшем деформировании капель относительно сферической формы.

Таблица 3.1 - Средние диаметры капель дисперсной фазы в эмульсиях, содержащих стирол в дисперсионной среде

Концентрация Span 80, об.%	5	10	15	20
Объемная доля дисперсной фазы 0,75				
Диаметр капель, мкм	$3,5 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$
Объемная доля дисперсной фазы 0,95				
Диаметр капель, мкм	$2,7 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$

Так, более высокая устойчивость обратных ВКЭ к коалесценции и меньшая скорость отслаивания водной фазы при увеличении концентрации Span 80 связаны с уменьшением диаметра капель дисперсной фазы.

Таким образом, при 25 и 65 °С устойчивыми являются обратные ВКЭ с исходными долями дисперсной фазы 0,75 и 0,95, стабилизированные 10-20 об.% Span 80. При этом продолжительность хранения эмульсий с исходной долей дисперсной фазы 0,75 при температуре 25 °С не должна превышать нескольких часов, так как из них отслаивается дисперсионная среда. Если же проводить полимеризацию дисперсионной среды сразу же после получения таких эмульсий, то из них можно получать высокопористые полимерные материалы, так как через ~2 ч при повышенной температуре уже протекает процесс полимеризации [24].

3.1.2 Устойчивость и дисперсность высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола

Так как более прочные пористые полимерные материалы получают при поперечной сшивке полистирола дивинилбензолом [24, 161], были исследованы свойства эмульсий, содержащих в дисперсионной среде стирол и дивинилбензол.

Для определения устойчивости обратных ВКЭ, содержащих смесь стирола и дивинилбензола, были получены образцы эмульсий с долей дисперсной фазы 0,95 по методике, описанной в разделе 3.1.1 с концентрацией Span 80 от 5 до 20 об.% от объёма дисперсионной среды эмульсии. Необходимо отметить, что, как и в случае ВКЭ, содержащих в дисперсионной среде только стирол, отслаивание органической фазы из эмульсий не наблюдалось. На рисунке 3.9 представлены кинетические кривые отслаивания водной фазы из эмульсий с $\phi_0 = 0,95$ при $65\text{ }^\circ\text{C}$ с дисперсионной средой из стирола и смеси стирола и дивинилбензола (доля дивинилбензола 10 об.%).

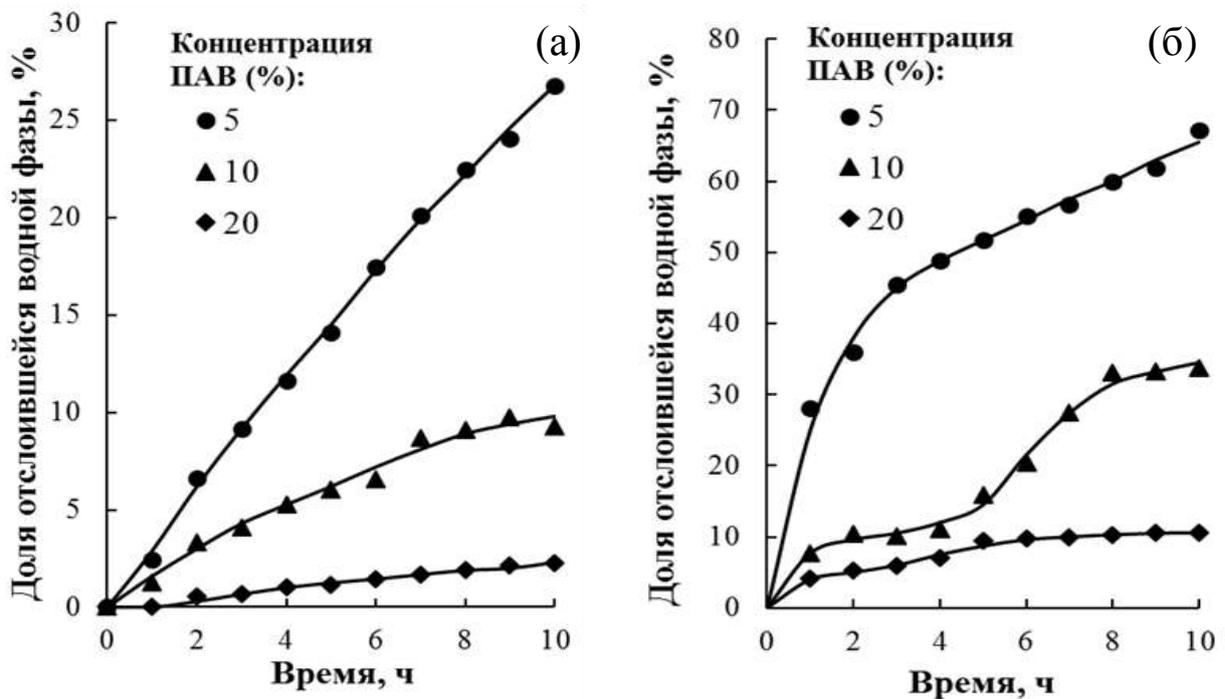


Рисунок 3.9 - Зависимости доли отслоившейся водной фазы при $65\text{ }^\circ\text{C}$ от времени при различных концентрациях Span 80. Концентрация дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсий: 0 (а) и 10 об.% (б)

Как и в эмульсиях с дисперсионной средой из стирола, устойчивость к коалесценции обратных ВКЭ с дисперсионной средой из смеси стирола и дивинилбензола зависела от концентрации Span 80. При этом из эмульсий, содержащих дивинилбензол в дисперсионной среде, водная фаза отслаивалась более интенсивно. Так, из эмульсии, содержащей стирол, с концентрацией Span 80 5 об.% за 10 ч отслаивалось до 27% водной фазы, что сравнимо с долей отслоившейся водной фазы за 10 ч из эмульсии, содержащей 10 об.% дивинилбензола, с концентрацией Span 80 10 об.%. Снижение устойчивости обратных ВКЭ при увеличении концентрации дивинилбензола могло быть связано с уменьшением эффективности диспергирования из-за увеличения вязкости дисперсионной среды.

Были рассчитаны скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени из эмульсий со стиролом и дивинилбензолом в дисперсионной среде при температуре 25 и 65 °С (рисунок 3.10).

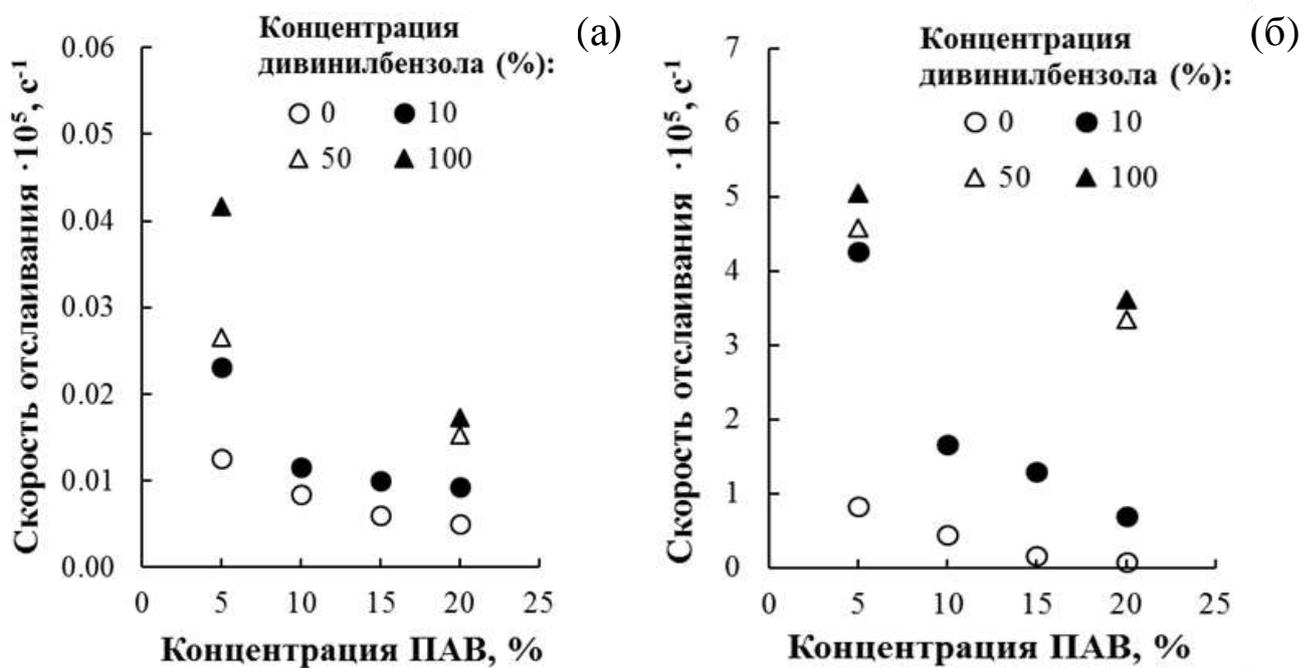


Рисунок 3.10 - Зависимости скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени при 25 (а) и 65 °С (б) от концентрации Span 80 при различных концентрациях дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсий

Из приведенных зависимостей видно, что скорость отслаивания водной фазы в эмульсиях, содержащих дивинилбензол, выше во всем исследуемом диапазоне концентраций ПАВ, чем в эмульсиях, содержащих только стирол в качестве дисперсионной среды. Скорость отслаивания водной фазы в начальный момент времени из эмульсий с концентрацией Span 80 5 об.% при 25 и 65 °С при увеличении доли дивинилбензола в дисперсионной среде до 10% значительно увеличивалась. Дальнейшее увеличение концентрации дивинилбензола до 50 и 100 об.% также сопровождалось снижением устойчивости эмульсий с концентрацией Span 80 5 об.% .

При концентрации Span 80 20 об.% эмульсии, содержащие 10 об.% дивинилбензола, были лишь незначительно менее устойчивыми по сравнению с эмульсиями со стиролом. Эмульсии с концентрацией дивинилбензола 50 и 100 об.% были менее устойчивыми по сравнению с эмульсиями с 10 об.% дивинилбензола. При 25 °С различия в скорости отслаивания водной фазы из эмульсий с разной концентрацией дивинилбензола были менее существенными, особенно при концентрации Span 80 20 об.%.

Таким образом, с ростом концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде устойчивость эмульсий к коалесценции снижалась. Однако добавление дивинилбензола в качестве сшивающего агента при полимеризации дисперсионной среды эмульсии необходимо. Из эмульсий, содержащих в качестве дисперсионной среды только стирол, получались образцы высокопористого полистирола, обладающие чрезвычайно низкой механической прочностью и разрушающиеся при механической обработке. Поэтому для получения высокопористых полимерных материалов были выбраны эмульсии, содержащие в дисперсионной среде 10 об.% дивинилбензола. Концентрация Span 80 в этих эмульсиях составляла 10 об.%, так как при этой концентрации наблюдалось наиболее резкое снижение скорости отслаивания водной фазы по

сравнению со скоростью отслаивания водной фазы из обратных ВКЭ, стабилизированных более низкими концентрациями ПАВ.

На рисунке 3.11 для сравнения представлены микрофотографии обратных ВКЭ с концентрацией Span 80 10 об.% и различным содержанием дивинилбензола в дисперсионной среде.

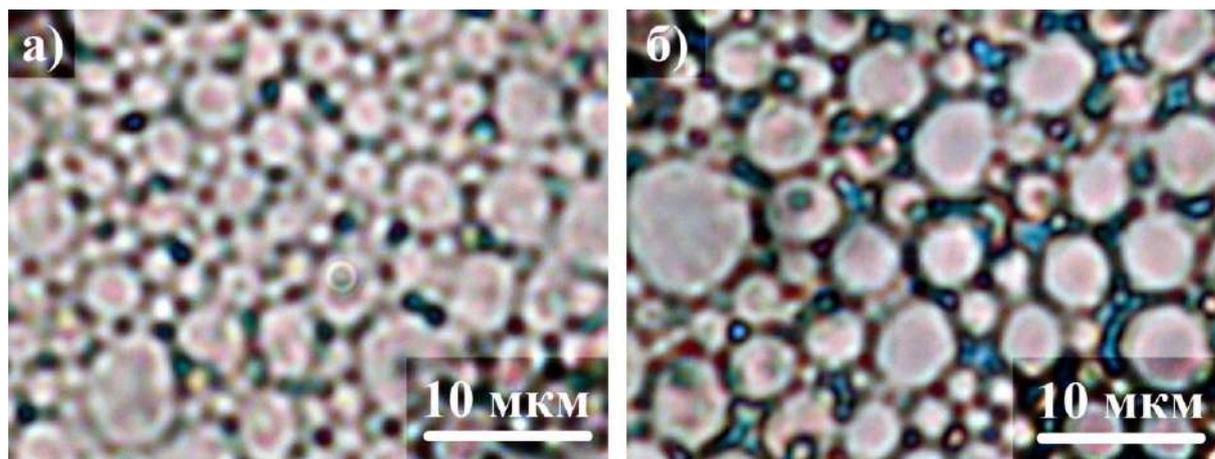


Рисунок 3.11 - Микрофотографии капель дисперсной фазы обратных ВКЭ с концентрацией Span 80 10 об.% и содержанием дивинилбензола в дисперсионной среде: 10 (а) и 50 об.% (б)

Повышение содержания дивинилбензола в дисперсионной среде обратных ВКЭ от 0 до 100 об.% привело к увеличению диаметра капель дисперсной фазы с $2,0 \pm 0,3$ до $8,8 \pm 0,8$ мкм. Так как вязкость используемого для получения обратных ВКЭ в данной работе дивинилбензола выше вязкости стирола, вязкость дисперсионной среды получаемых ВКЭ увеличивалась с ростом концентрации дивинилбензола. Поэтому при увеличении концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде в получаемых обратных ВКЭ образовывались капли дисперсной фазы большего размера, эффективность диспергирования снижалась и устойчивость обратных ВКЭ уменьшалась.

3.1.3 Устойчивость и дисперсность высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола с наночастицами магнетита

При добавлении магнитных наночастиц в матрицу пористого сополимера стирола и дивинилбензола можно создать композиционный сорбент нефтепродуктов. Магнитные свойства такого сорбента позволят облегчить его сбор после окончания процесса сорбции. Следует подчеркнуть, что целью работы не являлось получение эмульсий Пикеринга, т.е. эмульсий, стабилизированных магнитными наночастицами. Так как ВКЭ предназначались для получения высокопористых полимерных материалов, было необходимо, чтобы наночастицы преимущественно располагались в дисперсионной среде исходных эмульсий или на межфазной поверхности со стороны органической фазы. В этом случае большая их часть была бы включена в объем полимерных стенок и не вымывалась бы из высокопористых полимеров при использовании их в качестве сорбентов. Поэтому перед получением эмульсий наночастицы магнетита вводили в органическую фазу, т.е. в смесь стирола, дивинилбензола и Span 80. Адсорбция органических молекул на поверхности наночастиц приводила к увеличению ее гидрофобности, что в дальнейшем способствовало их локализации в дисперсионной среде ВКЭ. Однако, несмотря на расположение наночастиц в дисперсионной среде обратных ВКЭ необходимо изучать их влияние на устойчивость эмульсий для получения пористых полимерных материалов с заданными размером пор и пористостью.

Для изучения устойчивости обратных ВКЭ с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола при добавлении магнитных наночастиц были синтезированы наночастицы магнетита Fe_3O_4 со средним размером 10 ± 1 нм модифицированным методом соосаждения и со средним размером 40 ± 5 нм методом старения. На рисунке 3.12 представлены микроизображения

синтезированных наночастиц Fe_3O_4 , полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

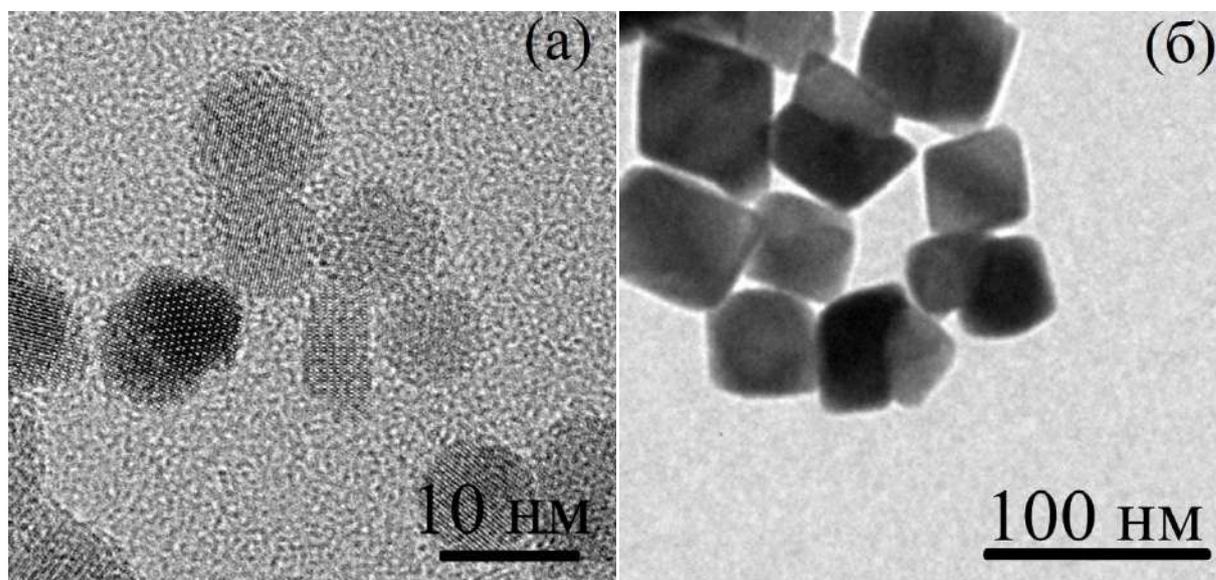


Рисунок 3.12 - ПЭМ-изображения наночастиц магнетита, полученных модифицированным методом соосаждения, размером 10 ± 1 нм (а), и полученных методом старения, размером 40 ± 5 нм (б)

Была исследована устойчивость обратных ВКЭ, содержащих наночастицы магнетита в дисперсионной среде с $\phi_0 = 0,95$, стабилизированных 10 об.% Span 80. Концентрация дивинилбензола в дисперсионной среде данных эмульсий составляла 10 об.%. На рисунке 3.13 представлены зависимости доли отслоившейся водной фазы при 65°C от времени и концентрации наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм и от размера наночастиц Fe_3O_4 с концентрацией 10 мас.%. Включение в состав эмульсий наночастиц Fe_3O_4 приводило к замедлению процесса отслаивания водной фазы из обратных ВКЭ при 65°C . Это свидетельствует о том, что наночастицы Fe_3O_4 также участвовали в стабилизации эмульсий. При более низкой концентрации наночастиц Fe_3O_4 (5 мас.%) скорость отслаивания водной фазы в течение первых 3–4 ч была практически такой же, как и из эмульсий без наночастиц. Однако с течением времени скорость отслаивания

водной фазы из обратных ВКЭ с наночастицами магнетита становилась заметно ниже.

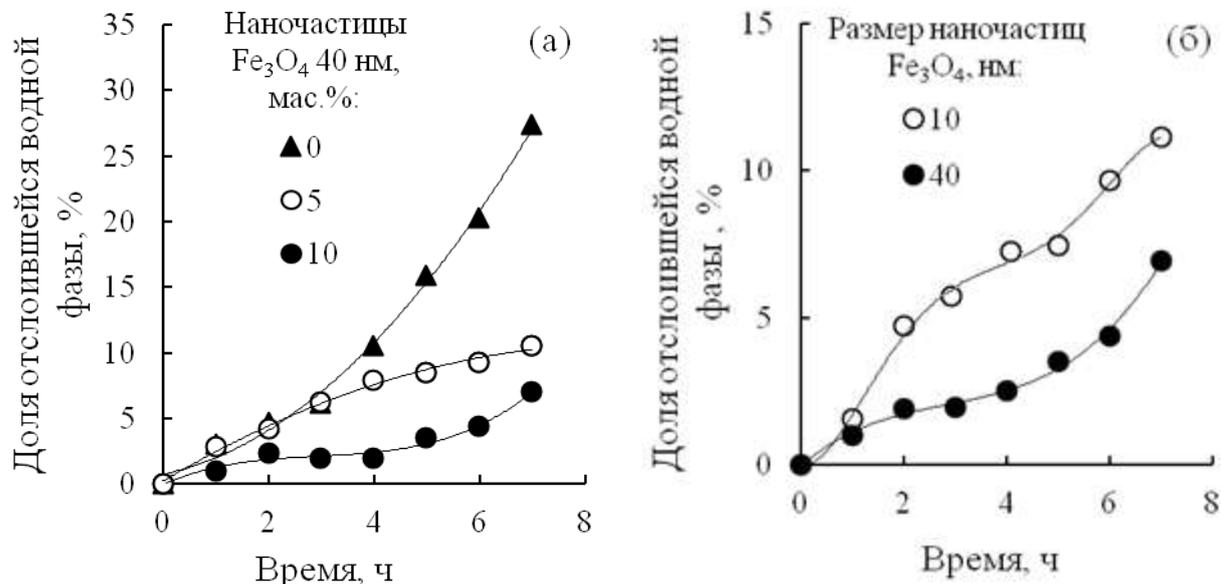


Рисунок 3.13 - Зависимости доли отслоившейся водной фазы при 65°С от времени и концентрации наночастиц Fe₃O₄ размером 40 нм (а) и от размера наночастиц Fe₃O₄ с концентрацией 10 мас. % (б)

При увеличении концентрации наночастиц до 10 мас. % скорость отслаивания водной фазы из эмульсий была более низкой, чем из эмульсий без наночастиц, во всем исследованном временном диапазоне. Предположительно, это было связано с тем, что при более низких концентрациях наночастиц требовалось определенное время, чтобы наночастицы мигрировали к межфазной поверхности. При получении обратных ВКЭ с более высокими концентрациями наночастиц они располагались не только в объеме дисперсионной среды, но и на межфазной поверхности. Поэтому их роль в замедлении скорости коалесценции капель дисперсной фазы была заметной в течение всего исследованного интервала времени.

При одинаковом содержании наночастиц более устойчивыми были ВКЭ с наночастицами размером 40 нм. Энергия десорбции более крупных частиц с межфазной поверхности выше, поэтому они более эффективно стабилизировали

эмульсии. Также возможно, что происходило некоторое уменьшение количества молекул Span 80 на поверхности капель дисперсной фазы из-за их адсорбции на поверхности наночастиц, в том числе и находящихся в объеме дисперсионной среды. При одинаковом массовом содержании наночастиц более высокая площадь межфазной поверхности была у наночастиц размером 10 нм, большее количество ПАВ адсорбировалось на их поверхности, соответственно, меньшее количество ПАВ находилось на межфазной поверхности вода/масло.

В таблице 3.2 приведены величины средних диаметров капель дисперсной фазы обратных ВКЭ при концентрации наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм до 20 мас. %.

Таблица 3.2 - Средний диаметр капель дисперсной фазы обратных ВКЭ с наночастицами Fe_3O_4

Концентрация наночастиц Fe_3O_4 , мас. %	Средний диаметр капель, мкм
0	$2,7 \pm 0,2$
5	$2,4 \pm 0,2$
10	$2,1 \pm 0,2$
20	$2,2 \pm 0,2$

При добавлении и увеличении концентрации наночастиц Fe_3O_4 средний диаметр капель дисперсной фазы обратных ВКЭ уменьшался по сравнению с эмульсиями без наночастиц. Это подтверждает, что наночастицы магнетита стабилизировали эмульсии, снижая скорость коалесценции капель дисперсной фазы. Таким образом, добавление наночастиц магнетита в дисперсионную среду обратных ВКЭ не только позволяет придавать магнитные свойства получаемым на основе эмульсий пористым полимерным материалам, но и увеличивает устойчивость к коалесценции исходных обратных ВКЭ.

3.2 Структура высокопористых полимерных материалов из сополимера стирола и дивинилбензола

3.2.1 Получение высокопористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий

Процесс получения высокопористых полимерных материалов из стирола или смеси двух сомономеров – стирола и дивинилбензола состоял из следующих стадий:

- Смешение компонентов органической фазы;
- Получение обратной ВКЭ (см. раздел 3.1.1);
- Полимеризация дисперсионной среды обратной ВКЭ;
- Удаление водной фазы из полимера.

Для инициирования процесса полимеризации в систему вводился инициатор радикальной полимеризации: маслорастворимый пероксид бензоила или водорастворимый пероксодисульфат аммония. При использовании пероксида бензоила в качестве дисперсной фазы эмульсий использовали бидистиллированную воду или водный раствор хлорида натрия с концентрацией до 0,1 мас.%. Диспергирование при получении обратных ВКЭ проводилось со скоростью вращения лопастей от 300 до 1200 об/мин.

Сразу же после получения обратной ВКЭ сосуд с эмульсией помещали в печь при температуре 65 °С для полимеризации дисперсионной среды. После окончания процесса полимеризации открытый сосуд оставляли в печи при той же температуре на 48 ч для удаления водной фазы. В результате получали высокопористый полистирол или сополимер стирола и дивинилбензола.

На рисунке 3.14 приведена характерная микрофотография высокопористого полистирола, полученного на основе обратной ВКЭ с $\phi = 0,95$. В структуре полученного материала присутствовали как поры-пустоты, так и вторичные отверстия (см. раздел 1.4.1).

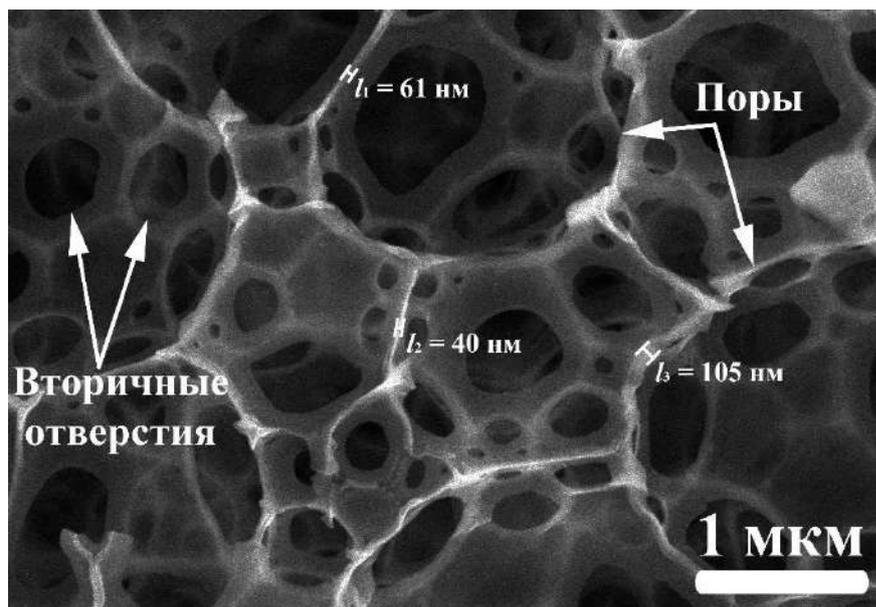


Рисунок 3.14 - СЭМ-микрофотография высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного при полимеризации дисперсионной среды обратной ВКЭ с $\phi = 0,95$, концентрацией Span 80 10 об.% и долей дивинилбензола в дисперсионной среде 10 об.%

В обратных ВКЭ капли дисперсной фазы плотно упакованы, и их разделяют тонкие прослойки дисперсионной среды. Поэтому толщина стенок полимерного материала, получаемого полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ с $\phi = 0,95$, была около 100 нм и менее.

3.2.2 Влияние концентрации Span 80 и доли дисперсной фазы обратных высококонцентрированных эмульсий на структуру и размер пор высокопористых полимерных материалов из стирола

Среди полимерных материалов, используемых в качестве сорбентов нефтепродуктов, наиболее эффективным с точки зрения соотношения стоимости, распространенности исходных мономеров и гидрофобности может стать пористый полистирол. Для получения такого сорбента с высокопористой структурой необходимо исследовать влияние основных параметров на устойчивость эмульсий: доли дисперсной фазы и концентрации ПАВ - на структуру пористого полистирола и размер пор в нём. Поэтому в данной работе

было изучено влияние концентрации Span 80 в ВКЭ с $\phi = 0,75$ и $0,95$ на структуру и размер пор пористого полистирола, полученного из таких эмульсий. Это позволит определить оптимальную концентрацию Span 80 и долю дисперсной фазы обратных ВКЭ как с точки зрения устойчивости исходных эмульсий, так и с точки зрения структуры получаемого пористого полистирола. В качестве инициатора радикальной полимеризации для получения пористого полистирола использовали водорастворимый пероксодисульфат аммония.

На рисунке 3.15 приведены микрофотографии, демонстрирующие исходные эмульсии с $\phi = 0,75$ и структуры образцов высокопористого полистирола.

Необходимо отметить, что при содержании Span 80 менее 2 об.% образовывалась множественная эмульсия (рисунок 3.15а). Это происходило из-за инверсии фаз в эмульсиях, не содержащих достаточного количества Span 80. При полимеризации дисперсионной среды такой эмульсии образовывался материал со средним диаметром пор $6,0 \pm 0,4$ мкм, содержащий в порах сферические частицы полистирола (рисунок 3.15б).

При концентрации Span 80 в диапазоне от 2 до 3,5 об.% происходило образование обратных ВКЭ (рисунок 3.15в). При полимеризации дисперсионной среды таких эмульсий происходило образование пористого полистирола, структура которого представляет собой взаимосвязанные вторичными отверстиями открытые поры (рисунок 3.15г). Средний диаметр пор в пористом полистироле, полученном на основе обратной ВКЭ с долей дисперсной фазы $0,75$ и концентрацией Span 80 2 об.%, был равен $3,5 \pm 0,2$ мкм.

При увеличении концентрации Span 80 свыше 3,5 об.% в ходе полимеризации в дисперсионной среде обратных ВКЭ (рисунок 3.15д) образовывались участки, состоящие только из ПАВ и остающиеся в образующихся тонких непрочных полимерных стенках между порами, что в дальнейшем приводило к их разрушению. Поэтому получалась частично разрушенная пористая структура (рисунок 3.15е).

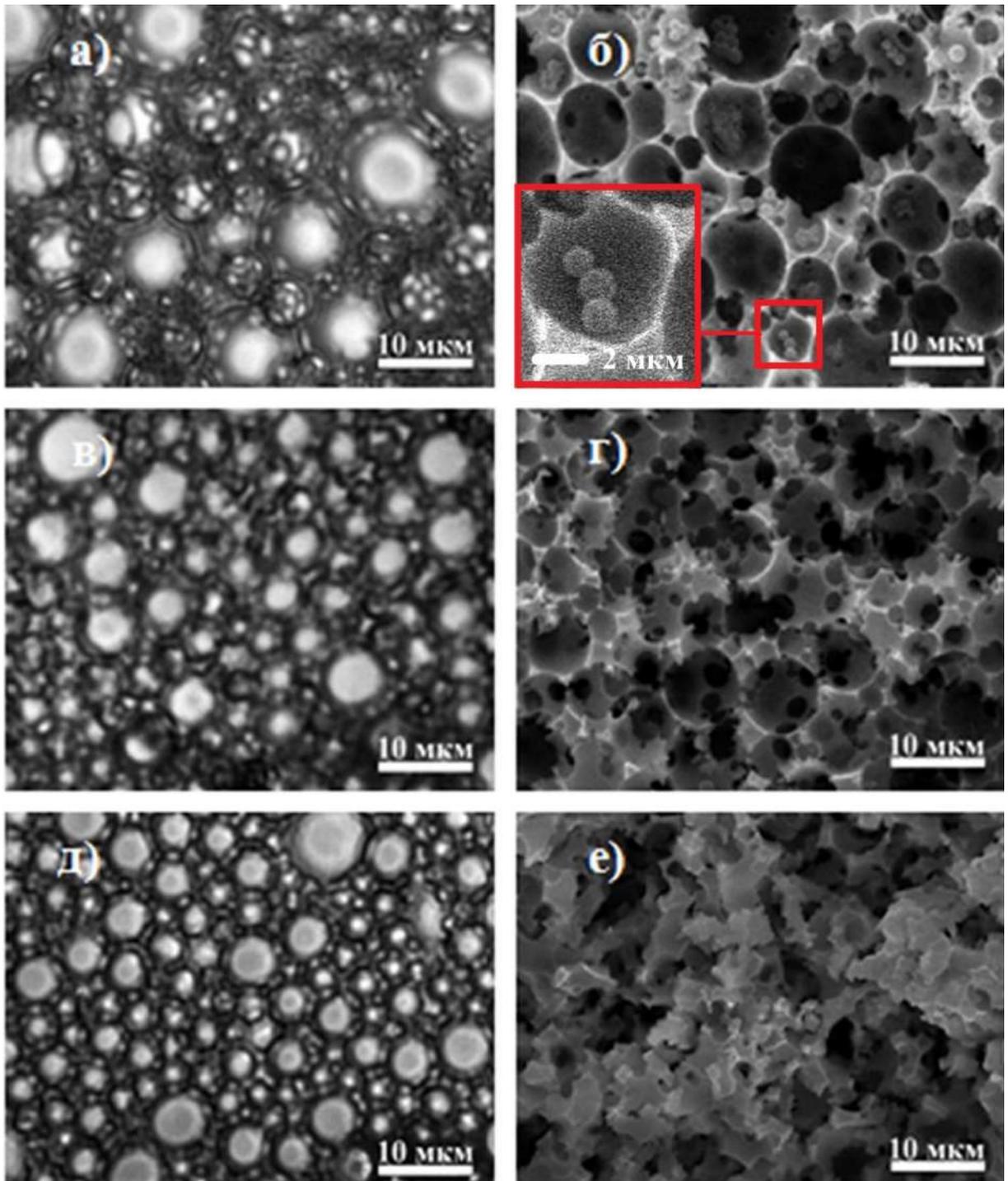


Рисунок 3.15 - Микрофотографии эмульсий с долей дисперсной фазы 0,75 (левый столбец) и СЭМ-микрофотографии полученных из них образцов пористого полистирола (правый столбец). Концентрация Span 80 - 1,5 (а, б), 2 (в, г), 5 об.% (д, е)

В случае эмульсий с $\varphi = 0,95$ был получен полистирол с пористой структурой только из эмульсии, стабилизированной 10 об.% Span 80. Его внутренняя структура показана на рисунке 3.16. Средний диаметр пор в данном материале был равен $4,0 \pm 0,3$ мкм.

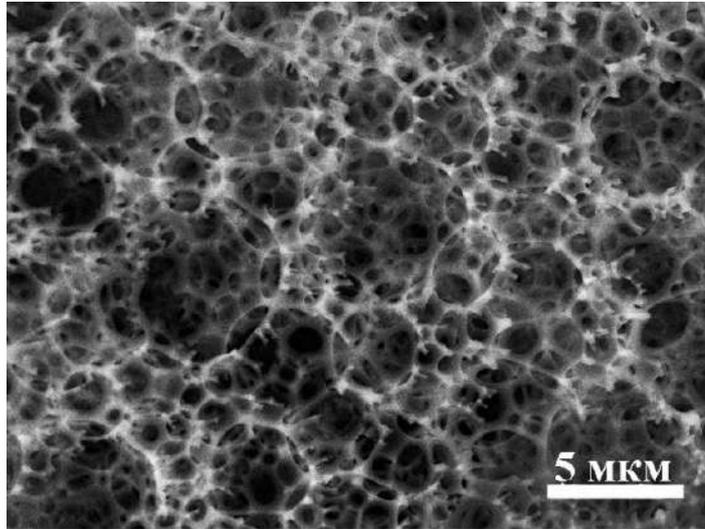


Рисунок 3.16 - СЭМ-микрофотография высокопористого полистирола, полученного из эмульсии с долей дисперсной фазы 0,95 и концентрацией Span 80 10 об.%

На рисунке 3.17 представлены фотографии образцов высокопористого полистирола, полученных из эмульсий с долей дисперсной фазы 0,95 и концентрацией Span 80 от 5 до 20 об.%.

Из рисунка 3.17 видно, что образцы пористого полистирола, полученные из эмульсий с долей дисперсной фазы 0,95 и концентрацией Span 80 5, 15 и 20 об.% частично усаживались и разрушались в процессе полимеризации и сушки. Только образец, полученный из эмульсии с концентрацией Span 80 10 об.% обладал достаточной прочностью и сохранял структуру при механической обработке.

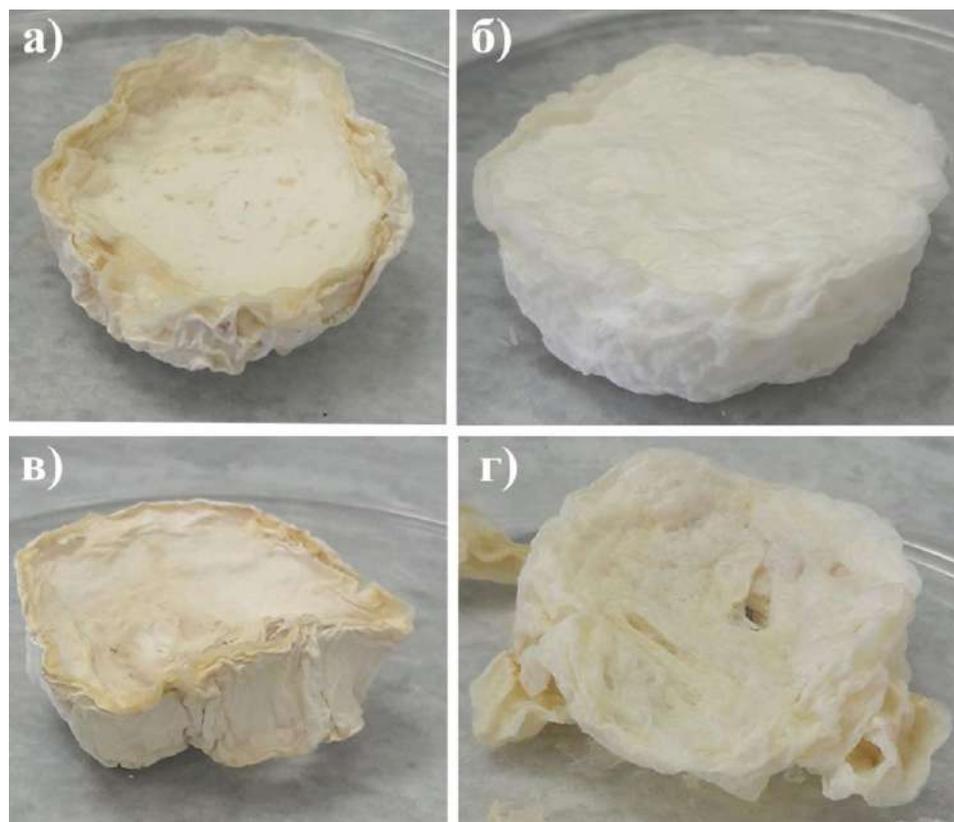


Рисунок 3.17 - Фотографии образцов высокопористого полистирола, полученных из эмульсий с долей дисперсной фазы 0,95 и концентрацией Span 80 5 (а), 10 (б), 15 (в), 20 об.% (г)

В таблице 3.3 приведены характеристики обратных ВКЭ и пористого полистирола с концентрацией Span 80 в соответствующих диапазонах. В случае эмульсий с долей дисперсной фазы как 0,75, так и 0,95 есть определенный диапазон концентрации ПАВ, при котором образуется открытая пористая структура с неразрушенными стенками пор. При использовании Span 80 в концентрации $< 2,0$ об.% в эмульсии с $\varphi_0 = 0,75$ и 10 об.% в эмульсии с $\varphi_0 = 0,95$ после полимеризации дисперсионной среды размер пор в полистироле увеличивался относительно диаметра капель соответствующей обратной эмульсии, что свидетельствует о протекании процесса коалесценции.

Таблица 3.3 - Характеристики эмульсий и структуры высокопористого полистирола

Доля дисперсной фазы 0,75			
Концентрация Span 80, об.%	<2,0	2,0-3,5	> 3,5
Тип эмульсии	Множественная М/В/М	В/М	
Диаметр капель дисперсной фазы, мкм	$\geq 4,0 \pm 0,4$	$(3,6-4,0) \pm 0,4$	$(2,7-3,5) \pm 0,3$
Структура полистирола	Пористая со сферическими включениями	Пористая	Пористая, частично разрушенная
Диаметр пор в полистироле, мкм	$\geq 6,0 \pm 0,4$	$(3,2-3,5) \pm 0,2$	-
Доля дисперсной фазы 0,95			
Концентрация Span 80, об.%	< 10	10	> 12
Тип эмульсии	В/М		
Диаметр капель дисперсной фазы, мкм	$\geq 2,0 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$(1,5-2,0) \pm 0,3$
Структура полистирола	Непористая	Пористая	Пористая, частично разрушенная
Диаметр пор в полистироле, мкм	-	$4,0 \pm 0,3$	-

Для достижения наиболее высокой сорбционной ёмкости необходима максимально возможная пористость образца полимерного материала, получаемого полимеризацией дисперсионной среды эмульсий. Материал с наиболее высокой пористостью и неразрушенной структурой получали из ВКЭ с $\phi = 0,95$ и концентрацией Span 80 10 об.%, поэтому для дальнейших исследований были использованы данные параметры.

3.2.3 Влияние концентрации Span 80 и соотношения стирола и дивинилбензола на структуру и размер пор высокопористых полимерных материалов

Как было отмечено в разделе 3.2.2 образцы пористого полистирола, полученные полимеризацией дисперсионной среды эмульсий с $\phi = 0,95$ и концентрацией Span 80 5, 15 и 20 об.%, частично усаживались и разрушались в процессе полимеризации и сушки. Более прочные пористые полимерные материалы получают при поперечной сшивке полистирола дивинилбензолом, который также является относительно дешевым и распространенным мономером. В данной работе было изучено влияние концентрации Span 80, а также доли дивинилбензола в составе дисперсионной среды на структуру и размер пор пористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного из обратных ВКЭ с $\phi = 0,95$.

На рисунке 3.18 представлены СЭМ-изображения и фотографии объемных образцов пористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ, содержащих в составе дисперсионной среды 10 об.% дивинилбензола, с концентрацией Span 80 от 5 до 20 об.%. Из приведенных изображений видно, что в отличие от образцов, полученных из обратных ВКЭ со стиролом, неразрушенная пористая структура характерна не только для образцов, содержащих 10 об.% Span 80, но также и для образцов с концентрацией Span 80 5 об.%. Средний диаметр пор снижался от $5,6 \pm 0,3$ до $4,0 \pm 0,3$ мкм при увеличении концентрации Span 80 от 5 до 10 об.%. Увеличение концентрации Span 80 до 15 об.% также, как и при получении образцов из стирола, приводило к частичному разрушению пористой структуры и образованию непористых полимерных прослоек, а до 20 об.% – к отсутствию пор. Разрушение пористой структуры происходило из-за крупных участков ПАВ остающихся в образующихся тонких полимерных прослойках в ходе полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ.

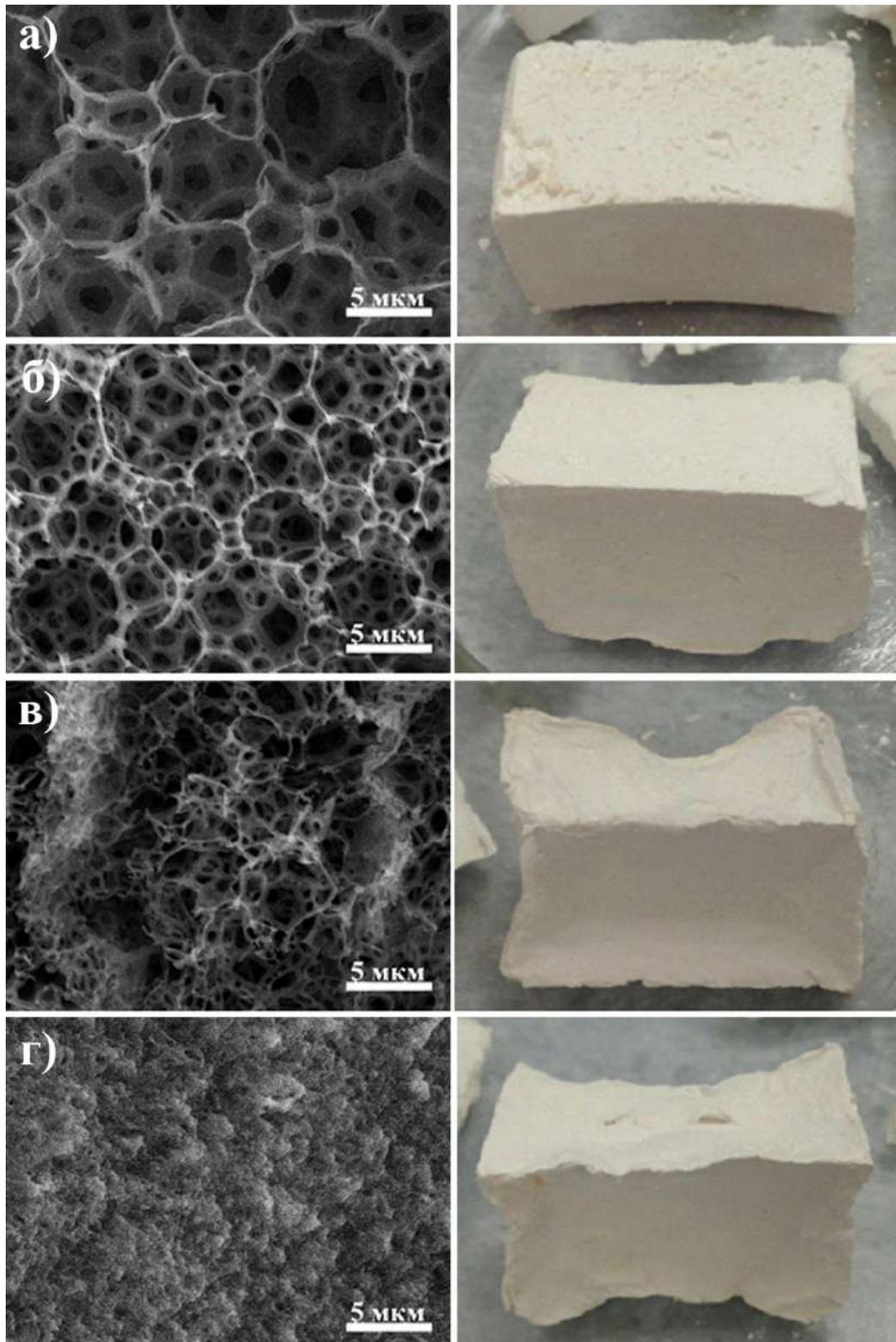


Рисунок 3.18 - СЭМ-микрофотографии и фотографии образцов сополимера стирола и дивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды эмульсий с долей дисперсной фазы 0,95 с концентрацией Span 80 5 (а), 10 (б), 15 (в), 20 об.% (г)

Наличие 10 об.% дивинилбензола в составе дисперсионной среды эмульсий, стабилизированных 5 и 10 об.% Span 80, позволило получить высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола без усадки в ходе полимеризации и сушки, легко поддающиеся механической обработке. Увеличение концентрации Span 80 до 15 и 20 об.% привело к усадке материала вследствие частичного разрушения пористой структуры из-за избытка ПАВ. Пористый сополимер стирола и дивинилбензола, полученный на основе обратной ВКЭ с концентрацией Span 80 15 и 20 об.%, был жестким и плохо подвергался обработке.

На рисунке 3.19 представлены СЭМ-изображения структуры сополимеров стирола и дивинилбензола с различным объемным соотношением полимеров, полученных из эмульсий, стабилизированных 10 об.% Span 80.

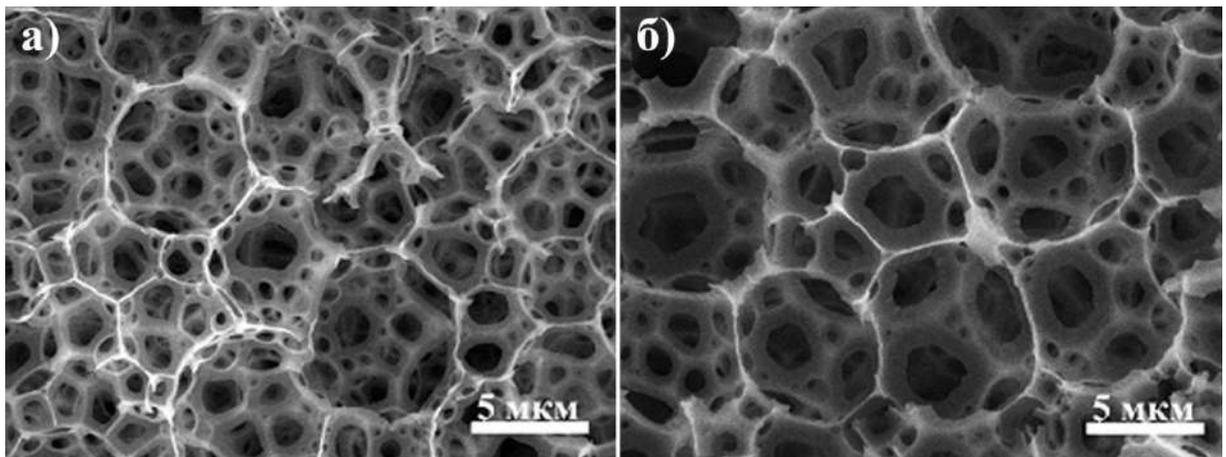


Рисунок 3.19 - СЭМ-микрофотографии образцов сополимера стирола и дивинилбензола с долей дивинилбензола 10 (а) и 50 об.% (б), полученных из ВКЭ с концентрацией Span 80 10 об.%

Диаметр пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола незначительно увеличивался с $4,0 \pm 0,3$ мкм до $4,5 \pm 0,3$ мкм при увеличении концентрации дивинилбензола от 0 до 50 об.% в дисперсионной среде исходной эмульсии. Увеличение концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде выше 50 об.% приводило к ухудшению механических свойств полученных

полимерных материалов. Образцы полимерных материалов, содержащих 50 об.% дивинилбензола в дисперсионной среде исходных эмульсий, разрушались при попытках механической обработки даже при небольших воздействиях.

В таблице 3.4 приведены характеристики обратных ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,95 и пористого сополимера стирола и дивинилбензола с концентрацией Span 80 и дивинилбензола в соответствующих диапазонах.

Таблица 3.4 - Характеристики эмульсий и структуры высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола

Доля дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсии 10 об.%				
Концентрация Span 80, об.%	5-10		> 10	
Тип эмульсии	В/М			
Диаметр капель дисперсной фазы, мкм	$(2,8-2,7) \pm 0,2$		$\leq 2,7 \pm 0,2$	
Структура сополимера	Пористая		Пористая, частично разрушенная	
Диаметр пор в полистироле, мкм	$(5,6-4,0) \pm 0,3$		-	
Концентрация Span 80 10 об.%				
Доля дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсии, об.%	0	10	50	100
Тип эмульсии	В/М			
Диаметр капель дисперсной фазы, мкм	$2,0 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,4$	$8,8 \pm 0,8$
Структура сополимера	Пористая	Пористая	Пористая	Пористая
Диаметр пор в полистироле, мкм	$4,0 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$	---

Таким образом, для получения высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола целесообразно использовать обратные ВКЭ с $\varphi = 0,95$, стабилизированные 10 об.% Span 80. Такая концентрация была выбрана из-за резкого снижения скорости отслаивания водной фазы из эмульсий и образования неразрушенной пористой структуры в получаемых на основе таких эмульсий полимерных материалах. Содержание дивинилбензола в дисперсионной среде исходных эмульсий составляло 10 об.%, так как его наличие необходимо для улучшения структуры и механических свойств получаемых пористых полимерных материалов. Увеличение концентрации дивинилбензола более 10 об.% было нецелесообразно, так как не приводило к улучшению структуры и механических свойств сополимеров стирола и дивинилбензола, но влекло за собой снижение устойчивости исходных обратных ВКЭ.

3.2.4 Влияние концентрации и типа инициатора полимеризации на структуру высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола

В методе получения пористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ можно использовать инициаторы радикальной полимеризации, растворимые как в водной, так и органической фазах эмульсии. При использовании маслорастворимого инициатора полимеризация протекает в объеме дисперсионной среды на протяжении всего времени протекания процесса, а при использовании водорастворимого инициатора полимеризация начинается вблизи поверхности капель дисперсной фазы, а затем распространяется в объем дисперсионной среды, что может повлиять на структуру получаемых полимерных материалов. Для сравнения структуры и размера пор высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола получали при использовании разных инициаторов радикальной полимеризации: водорастворимого пероксодисульфата аммония и маслорастворимого пероксида бензоила. Для получения пористых сополимеров стирола и дивинилбензола

использовали исходные обратные ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,90. Концентрация инициаторов полимеризации была равна 3 мас.% от массы сомономеров, при этом пероксодисульфат аммония предварительно растворялся в бидистиллированной воде, а пероксид бензоила добавлялся в органическую фазу перед началом диспергирования в ней водной фазы, состоящей из бидистиллированной воды.

Необходимо отметить, что не удалось получить образец высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола из эмульсии с долей дисперсной фазы 0,95 с использованием пероксида бензоила. Это объясняется тем, что в данных эмульсиях дисперсная фаза состояла из бидистиллированной воды и в них интенсивно протекал процесс оствальдова созревания, приводящий к укрупнению капель и дальнейшему расслаиванию эмульсий, особенно при 65 °С.

На рисунке 3.20 представлены СЭМ-изображения структуры образцов высокопористых полимерных материалов, полученных при использовании в качестве инициаторов радикальной полимеризации пероксодисульфата аммония и пероксида бензоила.

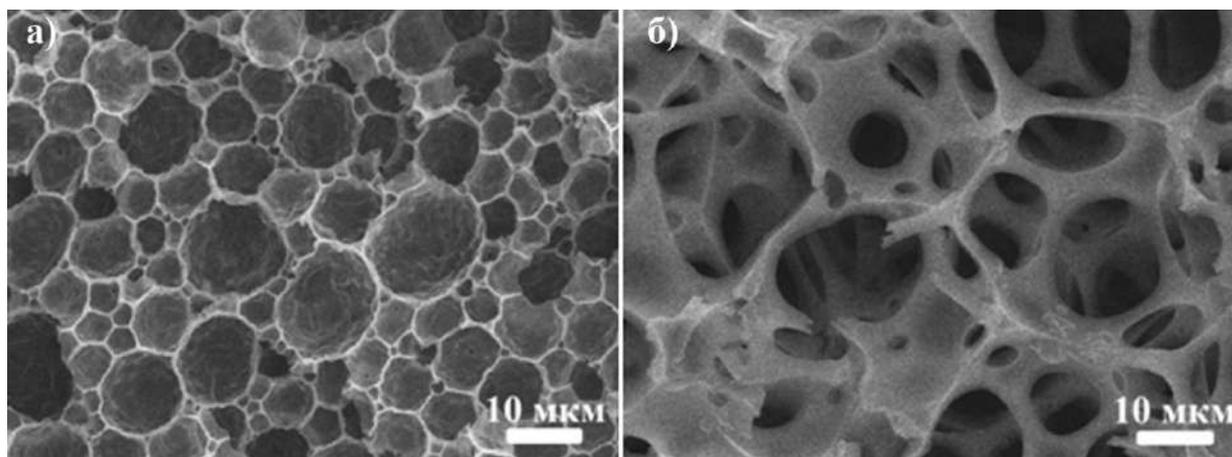


Рисунок 3.20 - СЭМ-микрофотографии структуры высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола при использовании в качестве инициаторов полимеризации персульфата аммония (а) и пероксида бензоила (б)

Из представленных СЭМ-изображений видно, что при использовании маслорастворимого пероксида бензоила в качестве инициатора радикальной полимеризации средний диаметр пор образца высокопористого полимерного материала был значительно больше, чем в случае водорастворимого пероксодисульфата аммония ($22,7 \pm 0,5$ мкм и $4,1 \pm 0,3$ мкм, соответственно). Это обусловлено большей устойчивостью к остwaldову созреванию обратных ВКЭ с пероксодисульфатом аммония. Из-за диссоциации водорастворимого пероксидисульфата аммония изменялась ионная сила раствора, и возникало осмотическое давление в каплях дисперсной фазы эмульсий в противовес давлению Лапласа. Таким образом, за счет возникновения осмотического давления интенсивность процесса остwaldова созревания снижалась. В эмульсиях, содержащих пероксид бензоила, растворенный в дисперсионной среде, в качестве дисперсной фазы использовали бидистиллированную воду, поэтому осмотическое давление в данных эмульсиях практически отсутствовало и остwaldово созревание протекало с высокой скоростью. Это приводило к значительному укрупнению пор в высокопористом сополимере стирола и дивинилбензола.

Полимеризация дисперсионной среды обратных ВКЭ при получении пористого сополимера стирола и дивинилбензола длится некоторое время. В ходе полимеризации в обратных ВКЭ могут протекать процессы коалесценции и остwaldова созревания, приводящие к укрупнению капель дисперсной фазы и пор в сополимере стирола и дивинилбензола. Время полимеризации зависит от концентрации инициатора. Поэтому изменение концентрации инициатора может повлиять на интенсивность протекания процессов коалесценции и остwaldова созревания и привести к изменению размера пор в высокопористом сополимере стирола и дивинилбензола.

В данной работе были получены образцы высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с концентрацией пероксида бензоила и персульфата аммония от 1 до 4 мас.% от массы сомономеров.

На рисунке 3.21 представлены микрофотографии структуры образцов сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных на основе эмульсий с концентрацией 1 и 4 мас.% пероксида бензоила, соответственно.

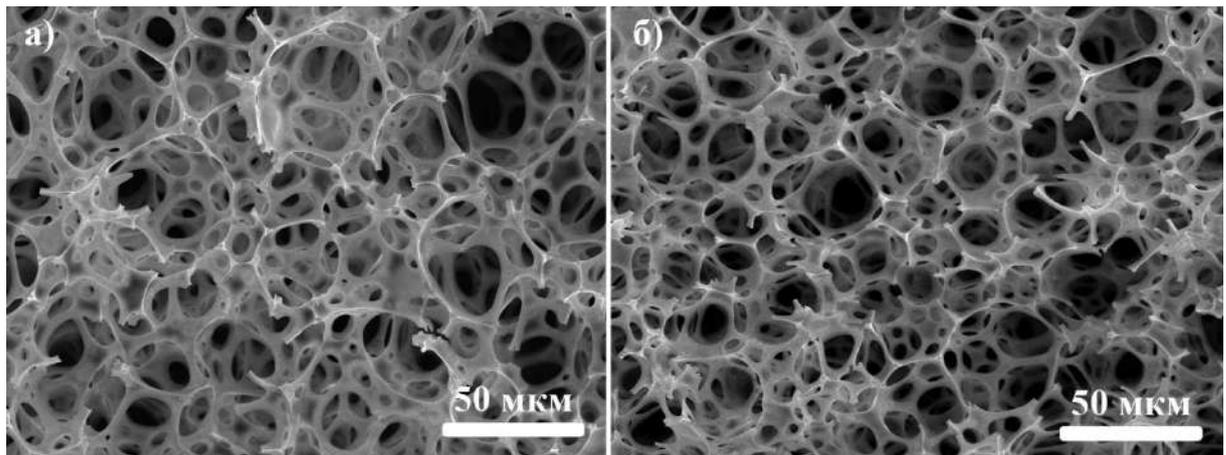


Рисунок 3.21 - СЭМ-микрофотографии структуры высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных при использовании в качестве инициатора полимеризации 1 (а) и 4 мас.% (б) пероксида бензоила

Из представленных микрофотографий видно, что при увеличении концентрации пероксида бензоила диаметр пор в высокопористом сополимере стирола и дивинилбензола немного уменьшается. Зависимость среднего диаметра пор от концентрации маслорастворимого инициатора радикальной полимеризации пероксида бензоила представлена на рисунке 3.22.

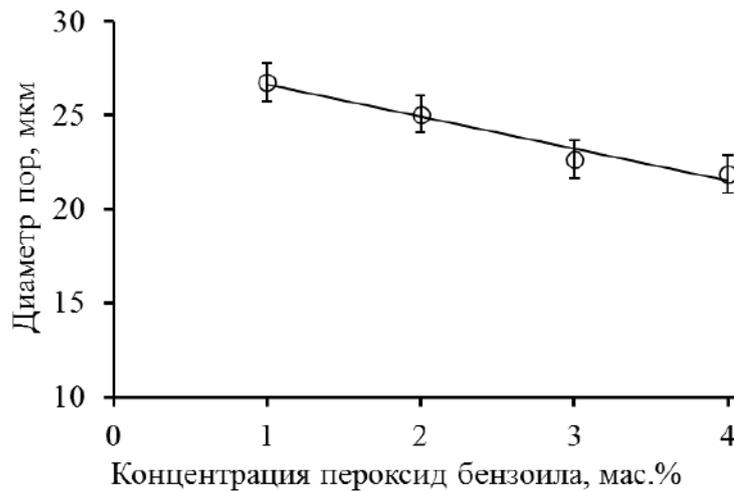


Рисунок 3.22 - Зависимость диаметра пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола от концентрации пероксида бензоила в исходной ВКЭ

Как видно из представленной зависимости, средний диаметр пор образцов сополимера стирола и дивинилбензола уменьшался с 27 ± 1 мкм до 22 ± 1 мкм с увеличением концентрации инициатора радикальной полимеризации от 1 до 4 мас.%. Уменьшение диаметра пор в высокопористом сополимере стирола и дивинилбензола с изменением концентрации пероксида бензоила связано с меньшим влиянием процессов коалесценции и оствальдова созревания в обратных ВКЭ, приводящих к укрупнению капель дисперсной фазы, а значит, и пор в получаемых полимерных материалах. При этом необходимо отметить, что при использовании в качестве инициатора полимеризации персульфата аммония с концентрацией от 1 до 4 мас.% диаметр пор в высокопористом сополимере стирола и дивинилбензола не изменялся и был равен $4,1 \pm 0,3$ мкм, что подтверждает влияние наличия электролита на устойчивость обратных ВКЭ к оствальдову созреванию.

3.2.5 Влияние концентрации индифферентного электролита в дисперсной фазе эмульсии на структуру высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола

Для определения влияния процессов оствальдова созревания и коалесценции в исходных эмульсиях на устойчивость обратных ВКЭ и структуру

высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных на основе таких эмульсий, было исследовано влияние концентрации индифферентного электролита NaCl в дисперсной фазе на размер пор. В качестве инициатора радикальной полимеризации был использован маслорастворимый пероксид бензоила с концентрацией 3 мас.% от массы сомономеров. В качестве индифферентного электролита, растворенного в дисперсной фазе обратной ВКЭ, использовался хлорид натрия с концентрацией в дисперсной фазе от 0 до 0,1 мас.%.

На рисунке 3.23 представлены кинетические кривые отслаивания водной фазы из эмульсий с различной концентрацией NaCl при 25 и 65 °С. В данных эмульсиях ϕ_0 была равна 0,90, концентрация Span 80 - 10 об.%, доля дивинилбензола в дисперсионной среде - 10 об.%.

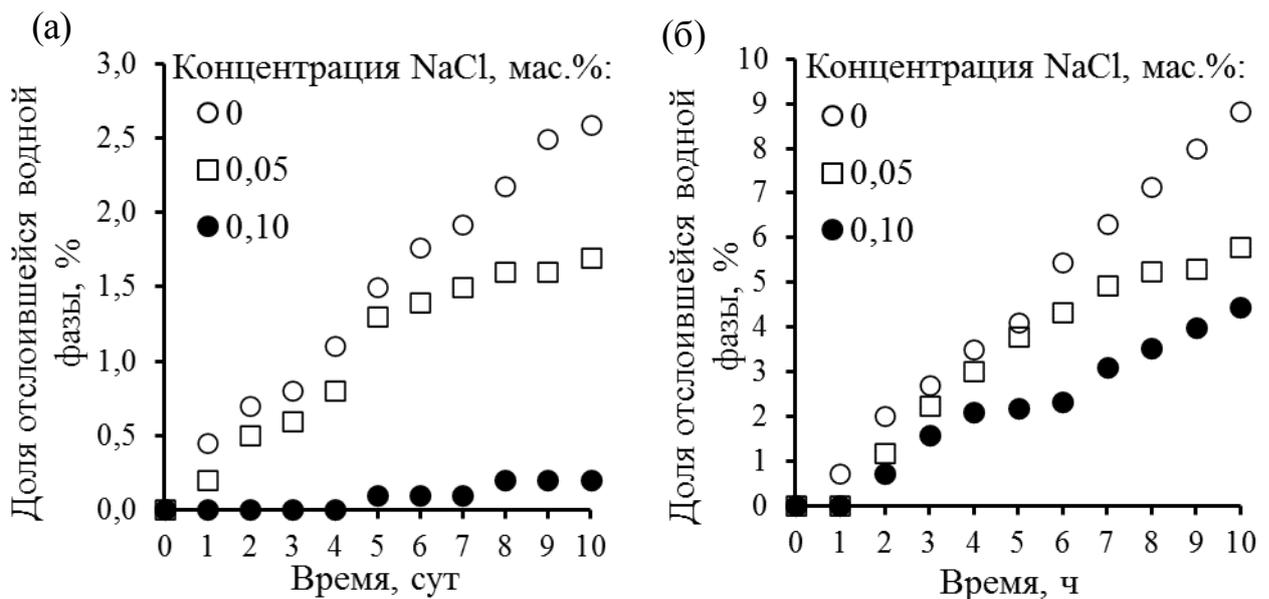


Рисунок 3.23 - Зависимости доли отслоившейся водной фазы от времени при различных концентрациях NaCl при 25 (а) и 65 °С (б)

При температуре 25 °С водная фаза незначительно отслаивалась из обратных ВКЭ с $\phi_0 = 0,90$. Доля отслоившейся водной фазы из эмульсий за 10 сут снижалась от 2,6 до 0,2 % с увеличением концентрации NaCl от 0 до 0,1 мас.%.

При 65 °С отслаивание водной фазы происходило более интенсивно, чем при 25 °С из-за увеличения скорости процесса коалесценции при увеличении температуры. Доля отслаившейся водной фазы при увеличении концентрации NaCl от 0 до 0,1 мас.% снижалась с 8,8 до 4,5% при термостатировании в течение 10 ч. В эмульсиях с $\varphi_0 = 0,90$ не наблюдалось отслаивание органической фазы в течение времени исследования при 25 и 65 °С, что говорит об их устойчивости к седиментации в том числе и при повышенной температуре.

Были рассчитаны скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени при температуре 25 и 65 °С (рисунок 3.24).

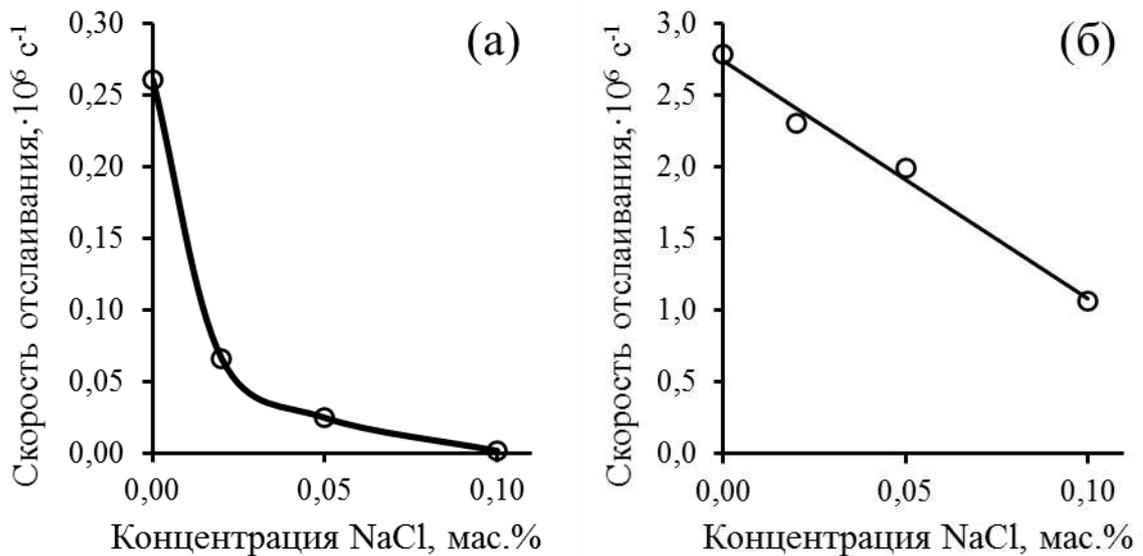


Рисунок 3.24 - Зависимости скорости отслаивания водной фазы в начальный период времени из эмульсии при 25 (а) и 65 °С (б) от концентрации NaCl в дисперсной фазе

Из приведенных зависимостей видно, что скорость отслаивания водной фазы обратной ВКЭ снижалась от $0,26 \cdot 10^{-6}$ до практически нулевых значений при 25 °С и от $2,8 \cdot 10^{-6}$ до $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 65 °С при увеличении концентрации хлорида натрия с 0 до 0,1 мас.%.

Так как оствальдово созревание приводит к укрупнению капель дисперсной фазы в обратных ВКЭ, в эмульсиях, не содержащих электролит в дисперсной

фазе, более интенсивно протекает и коалесценция, что в итоге приводит к расслаиванию эмульсий. Включение в состав дисперсной фазы NaCl приводило к созданию в каплях осмотического давления. В результате скорость оствальдова созревания снижалась, и формировались эмульсии с более мелкими каплями. Представленные зависимости подтверждают влияние концентрации электролита в водной фазе обратных ВКЭ на уменьшение степени протекания процессов оствальдова созревания и коалесценции и образование более агрегативно устойчивых эмульсий как при хранении эмульсий при температуре 25 °С, так и в ходе протекания процесса полимеризации при температуре 65 °С.

На рисунке 3.25 показаны микрофотографии обратных ВКЭ с бидистиллированной водой в качестве дисперсной фазы и эмульсий, содержащих 0,05 мас.% хлорида натрия, а также соответствующие распределения капель дисперсной фазы эмульсий по размерам.

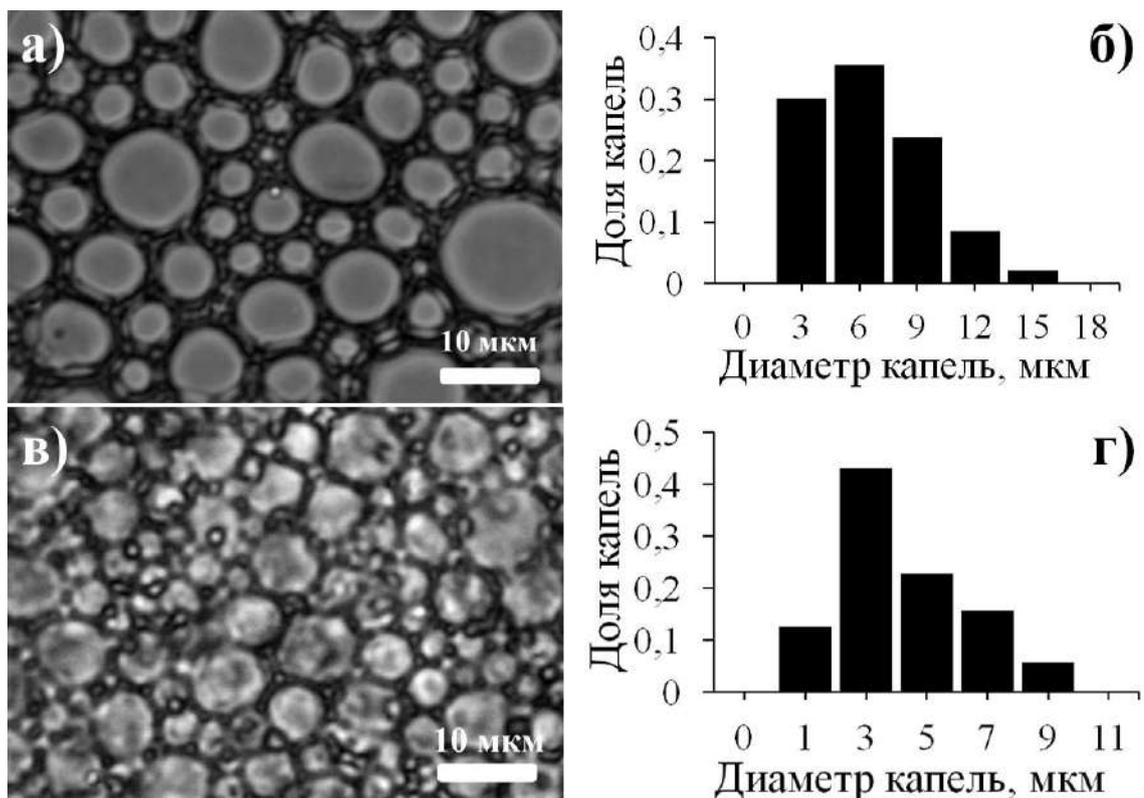


Рисунок 3.25 - Оптические микрофотографии обратных эмульсий (а, в) и распределения капель дисперсной фазы по размерам (б, г) в эмульсиях с концентрацией NaCl: 0 (а, б) и 0,05 мас.% (в, г)

Из-за интенсивного протекания процессов оствальдова созревания и коалесценции размер пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола значительно превышал размер капель исходных обратных ВКЭ, не содержащих электролит. На рисунке 3.26 приведены микрофотографии структуры образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ, содержащих в качестве дисперсной фазы бидистиллированную воду и водный раствор хлорида натрия с концентрацией NaCl 0,05 мас. %.

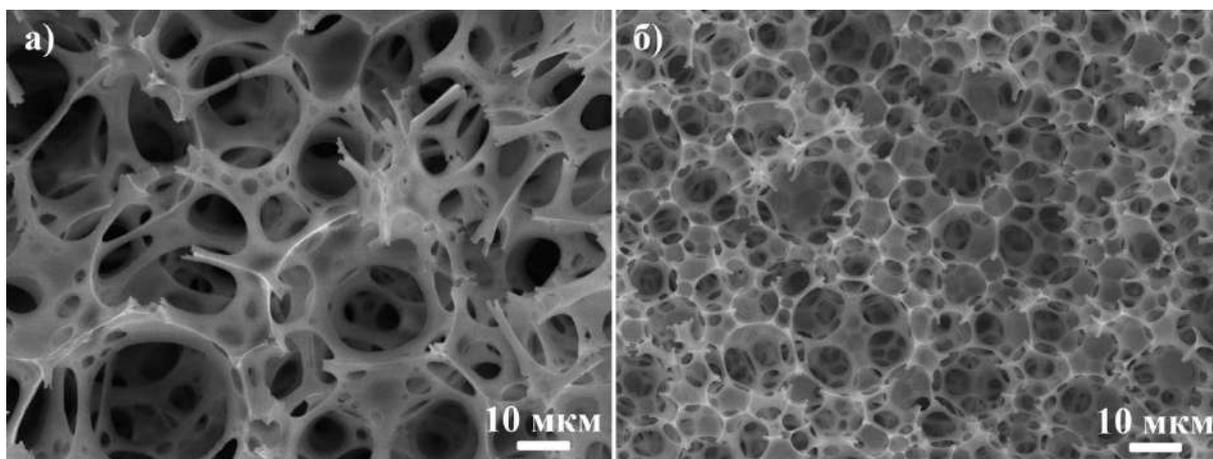


Рисунок 3.26 - СЭМ-микрофотографии структуры высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды эмульсий с концентрацией NaCl 0 (а) и 0,05 мас. % (б)

По подобным микрофотографиям были рассчитаны средние диаметры капель дисперсной фазы обратных ВКЭ и средние диаметры пор полученных материалов, построены зависимости размера капель дисперсной фазы обратных ВКЭ и пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола от концентрации NaCl в дисперсной фазе исходной обратной ВКЭ. Данные зависимости представлены на рисунке 3.27.

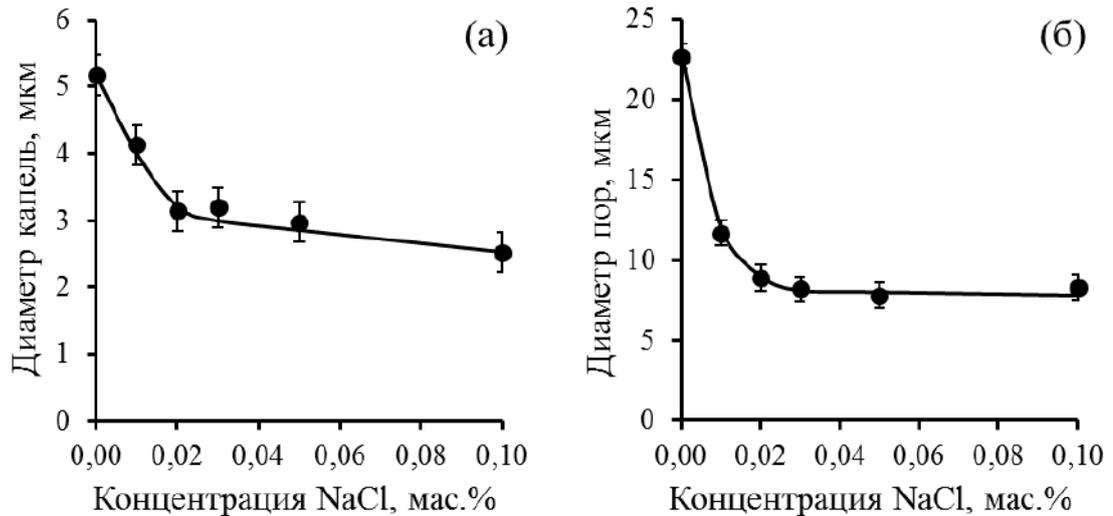


Рисунок 3.27 - Зависимости среднего диаметра капель дисперсной фазы обратных ВКЭ (а) и среднего диаметра пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола (б) от концентрации NaCl в дисперсной фазе эмульсий

Из приведённых зависимостей видно, что средний диаметр капель дисперсной фазы обратных ВКЭ уменьшался от $5,2 \pm 0,3$ мкм до $2,5 \pm 0,3$ мкм с увеличением концентрации хлорида натрия от 0 до 0,1 мас.%. Диаметр пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного на основе обратной ВКЭ, не содержащей NaCl (23 ± 1 мкм), значительно отличался от диаметра капель дисперсной фазы в исходной эмульсии ($5,2 \pm 0,3$ мкм). В свою очередь, в эмульсиях, содержащих NaCl, отличия между размерами капель дисперсной фазы и пор полимерного материала были значительно меньше, например, при концентрации NaCl 0,1 мас.% диаметр капель дисперсной фазы обратной ВКЭ был равен $2,5 \pm 0,3$ мкм, а диаметр пор в сополимере стирола и дивинилбензола – $7,8 \pm 0,5$ мкм. При этом наиболее резкое уменьшение размеров капель и пор наблюдалось при увеличении концентрации NaCl до 0,02 мас.%. При более высоких концентрациях NaCl размер капель дисперсной фазы и пор полимерного материала практически не изменялся. Это связано с уменьшением скорости оствальдова созревания в эмульсиях за счет роста осмотического давления в каплях дисперсной фазы в противовес давлению Лапласа при

увеличении концентрации электролита. По-видимому, при увеличении концентрации индифферентного электролита до 0,02 мас.% компенсирующего осмотического давления было достаточно для уменьшения скорости оствальдова созревания в эмульсиях, а увеличение размеров пор в пористых полимерах в сравнении с размером капель дисперсной фазы эмульсий было связано с коалесценцией, протекающей с приблизительно одинаковой скоростью в обратных ВКЭ с одинаковой по составу дисперсионной средой, содержащих ПАВ в одинаковой концентрации (10 об.% Span 80).

3.2.6 Влияние скорости диспергирования при получении эмульсий на структуру высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола

Очевидно, что для получения обратной ВКЭ, которая является термодинамически неустойчивой, необходима определенная энергия диспергирования. Поэтому еще одним фактором, влияющим на размер пор высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ, является скорость перемешивания при получении исходных эмульсий. Для демонстрации влияния интенсивности диспергирования при получении обратных ВКЭ на размер пор пористых сополимеров стирола и дивинилбензола были получены обратные ВКЭ со скоростью перемешивания верхнеприводной мешалкой от 300 до 1200 об/мин. Концентрация Span 80 в полученных эмульсиях составляла 5 или 10 об.%, доля дисперсной фазы 0,90. В качестве инициатора полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ использовали пероксид бензоила с концентрацией 3 мас.%.

На рисунке 3.28 представлены микрофотографии структуры образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, которые были получены из обратных ВКЭ с концентрацией Span 80 10 об.% при перемешивании со скоростью 300 и 1200 об/мин, соответственно. Как видно из представленных микрофотографий, диаметр пор в высокопористом сополимере стирола и

дивинилбензола уменьшался при увеличении скорости перемешивания от 300 до 1200 об/мин.

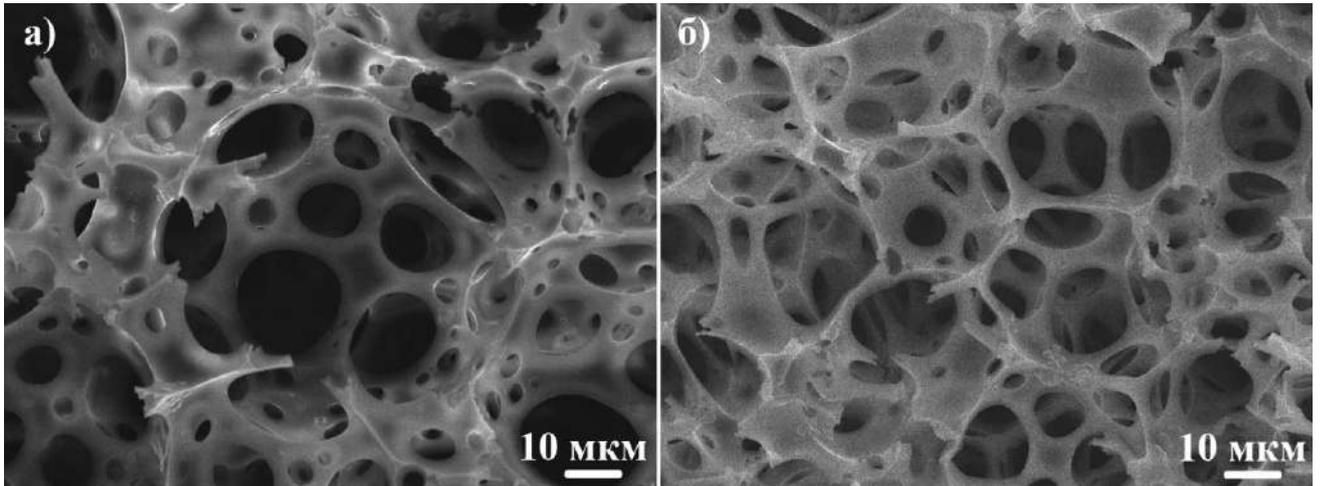


Рисунок 3.28 - СЭМ-микротографии структуры высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных при перемешивании исходной эмульсии со скоростью 300 (а) и 1200 об/мин (б). Концентрация Span 80 10 об.%

На рисунке 3.29 представлены зависимости среднего диаметра пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола от скорости перемешивания при получении соответствующих обратных ВКЭ с концентрацией Span 80 5 и 10 об.%.

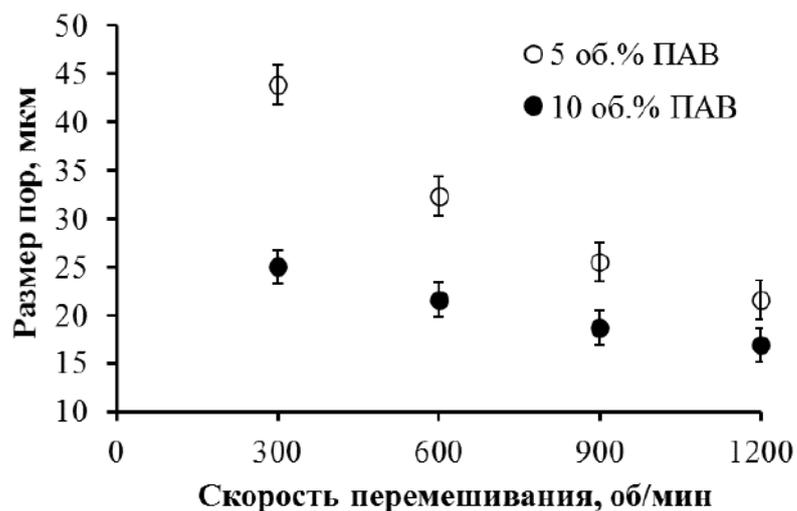


Рисунок 3.29 - Зависимости диаметра пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола от скорости перемешивания при получении исходных обратных ВКЭ с разной концентрацией Span 80

Из приведённых зависимостей видно, что с увеличением скорости перемешивания от 300 до 1200 об/мин средний диаметр пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола уменьшался практически линейно от 45 ± 2 мкм до 22 ± 1 мкм при концентрации Span 80 в исходной обратной ВКЭ 5 об.% и от 25 ± 2 мкм до 17 ± 1 мкм в случае обратной ВКЭ с концентрацией Span 80 10 об.%. Снижение диаметра пор при увеличении скорости перемешивания было выражено в меньшей степени при более высокой концентрации Span 80. В этом случае количества ПАВ было достаточно для стабилизации более мелких капель дисперсной фазы, образующихся при диспергировании.

Таким образом, показана возможность регулировать диаметр пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола в диапазоне приблизительно от 17 до 45 мкм.

3.3 Зависимость размера вторичных отверстий в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола от состава исходных эмульсий и условий их получения

Вопрос механизма образования вторичных отверстий в стенках пор высокопористых полимерных материалов остается в настоящее время дискуссионным. Вторичные отверстия могут образовываться из-за возникновения в процессе полимеризации участков дисперсионной среды, обогащенных ПАВ, которые находятся в полимерной прослойке между каплями. Разрыв полимерной пленки на таких участках может происходить на стадии полимеризации из-за уменьшения объема полимера по сравнению с объемом мономеров в дисперсионной среде исходных эмульсий [24], либо в процессе удаления водной фазы из полученного материала в процессе экстракционной очистки или при сушке [91].

Именно вторичные отверстия в стенках пустот образуют систему взаимосвязанных открытых пор, что позволяет жидкостям при сорбции проникать

в объём материала. Соответственно, необходимо понимание механизма их образования и вклада в изменение сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола. В связи с этим было изучено влияние доли дисперсной фазы обратных ВКЭ, концентрации ПАВ, скорости перемешивания при их получении, типа инициатора полимеризации на размер вторичных отверстий в стенках пор высокопористых полимерных материалов.

В разделе 3.2.3 приведены СЭМ-изображения, по которым были определены средние диаметры вторичных отверстий в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола, полученных из эмульсий с разной концентрацией Span 80. Эти ВКЭ были получены полимеризацией дисперсионной среды эмульсий с долей дисперсной фазы 0,95 при перемешивании со скоростью 1200 об/мин с использованием пероксидисульфата аммония с концентрацией 3 мас.% в качестве инициатора радикальной полимеризации. Зависимости изменения среднего диаметра пор и вторичных отверстий от концентрации ПАВ в эмульсиях представлены на рисунке 3.30.

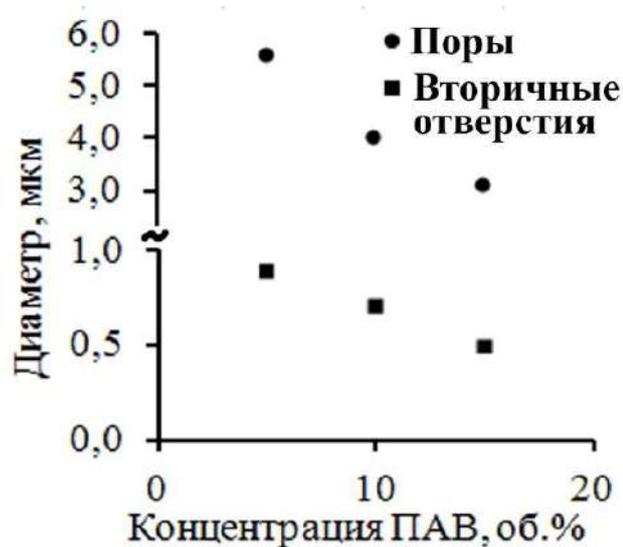


Рисунок 3.30 - Зависимость размера пор и вторичных отверстий высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола от концентрации Span 80 в исходной эмульсии с объемной долей дисперсной фазы 0,95

Как видно из данной зависимости, средний диаметр пор снижался от $5,6 \pm 0,3$ до $3,2 \pm 0,3$ мкм, средний диаметр вторичных отверстий уменьшался от $0,9 \pm 0,2$ до $0,5 \pm 0,2$ мкм с увеличением концентрации Span 80 от 5 до 15 об. %.

Таким образом, при полимеризации дисперсионной среды эмульсий с высокой долей дисперсной фазы во всем исследованном диапазоне концентраций Span 80 происходило образование вторичных отверстий в ходе прорыва тонких полимерных пленок. Поэтому чтобы определить, на какой стадии происходит прорыв полимерной пленки и образование вторичных отверстий, были исследованы сополимеры стирола и дивинилбензола, полученные из обратных ВКЭ с более низкой объемной долей дисперсной фазы 0,75, при полимеризации дисперсионной среды которых образуются более толстые полимерные стенки между порами. Образцы сополимера стирола и дивинилбензола были получены из обратных эмульсий с $\phi = 0,75$ с 10 об. % дивинилбензола в дисперсионной среде с использованием пероксида бензоила и пероксидисульфата аммония в качестве инициаторов радикальной полимеризации. Концентрацию Span 80 в данных образцах изменяли от 2 до 20 об. %.

На рисунке 3.31 показаны микроизображения образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ с $\phi = 0,75$ с концентрацией Span 80 2 и 20 об. % от объема дисперсионной среды, соответственно. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовался персульфат аммония с концентрацией 3 мас. %

Из рисунка 3.31а видно, что в образце, полученном на основе обратной ВКЭ с $\phi = 0,75$, стабилизированной 2 об. % Span80 нет сквозных вторичных отверстий, поверхность пор волнистая с более тонкими участками. При концентрации Span 80 20 об. % (рисунок 3.31б) явно видны сквозные вторичные отверстия в стенках пор.

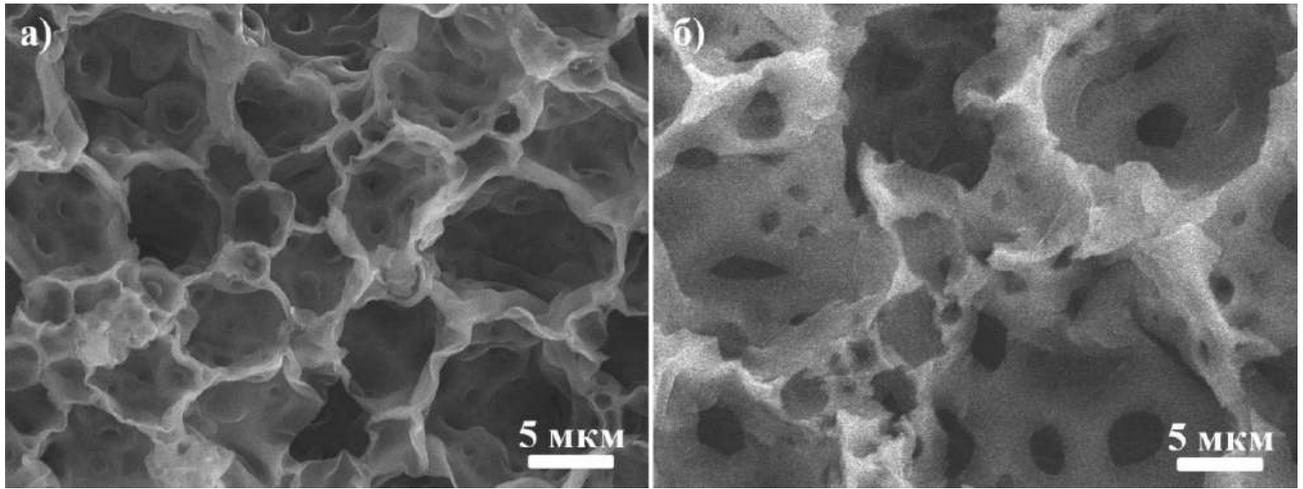


Рисунок 3.31 - СЭМ-микрофотографии высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного из эмульсии с объемной долей дисперсной фазы 0,75 и концентрацией Span 80 2 (а) и 20 об.% (б)

При этом в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола, полученных из эмульсий с объемной долей дисперсной фазы 0,95, сквозные отверстия образуются при концентрации Span 80 от 5 до 15 об.%. Это могло происходить из-за того, что прослойки в образцах, полученных из эмульсий с долей дисперсной фазы 0,75, были более толстыми и достигали 900 нм, в то время как из эмульсий с долей дисперсной фазы 0,95 получались материалы с более тонкими прослойками - в среднем 90 ± 5 нм.

В эмульсиях с долей дисперсной фазы 0,75 и концентрацией Span 80 20 об.% при полимеризации дисперсионной среды происходило образование сквозных вторичных отверстий между порами со средним диаметром $1,1 \pm 0,2$ мкм. Это подтверждает, что решающим фактором при образовании вторичных отверстий в стенках пор-пустот высокопористых полимерных материалов является наличие сравнительно большого количества ПАВ в составе обратных ВКЭ.

Для сравнения был получен образец высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола из эмульсии с долей дисперсной фазы 0,75 и концентрацией Span 80 2 об.% при использовании маслорастворимого пероксида бензоила с

концентрацией 3 мас.% в качестве инициатора радикальной полимеризации (рисунок 3.32). Необходимо отметить, что на рисунке 3.32а представлен тот же образец, что и на рисунке 3.31а.

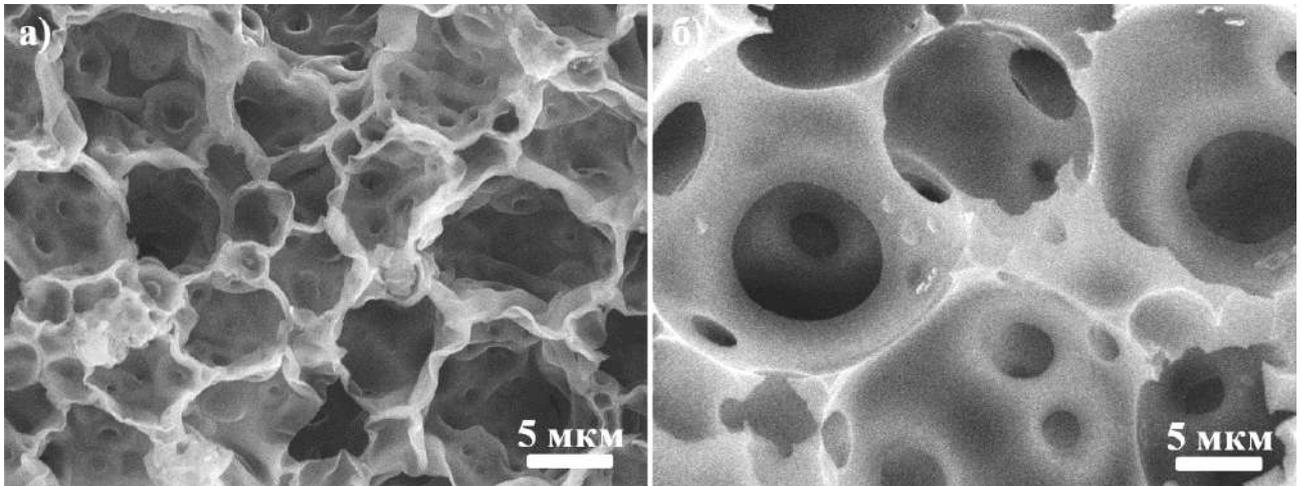


Рисунок 3.32 - СЭМ-микрофотографии высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратной ВКЭ с объемной долей дисперсной фазы 0,75 и концентрацией Span 80 2 об.% при использовании 3 мас.% пероксодисульфата аммония (а) и пероксида бензоила (б)

При использовании в качестве инициатора радикальной полимеризации маслорастворимого пероксида бензоила из эмульсий с долей дисперсной фазы 0,75 и концентрацией Span 80 2 об.% образовывались полимерные материалы, в которых средний диаметр вторичных отверстий составлял $3,3 \pm 0,3$ мкм, при размере пор-пустот $11,4 \pm 0,5$ мкм. Следует также отметить, что поверхность пор при иницировании полимеризации пероксидом бензоила гладкая, в отличие от волнистых, гофрированных стенок пор в образце, полученном при использовании персульфата аммония.

Разные структуры пористых сополимеров стирола и дивинилбензола можно объяснить следующим образом. При использовании в качестве инициатора полимеризации водорастворимого пероксодисульфата аммония в каплях дисперсной фазы исходных эмульсий создавалось осмотическое давление, которое противодействовало давлению Лапласа. Поэтому в таких эмульсиях не

протекало остальдово созревание. При концентрации Span 80 2 об.% практически всё его количество находилось на границе раздела водной и органической фаз. Даже если при инициировании процесса полимеризации на границе раздела фаз и при продвижении фронта полимеризации молекулы ПАВ выталкивались вглубь прослоек дисперсионной среды, его количества было недостаточно для образования доменов с повышенным содержанием ПАВ, которые могли прорваться в процессе дальнейшей полимеризации и сушки. Наиболее вероятно, что в таких системах молекулы ПАВ оставались на поверхности образовавшегося полимера, т.е. на поверхности пор-пустот. При высокой концентрации Span 80 – 20 об.% происходила адсорбция ПАВ на границе раздела фаз в обратной эмульсии, а избыточное количество ПАВ располагалось в дисперсионной среде в виде мицелл. По мере протекания полимеризации ПАВ вытеснялось в области, в которых полимер еще не образовался. В результате возникали домены с повышенной концентрацией ПАВ, которые прорывались с образованием вторичных отверстий.

Эмульсии, содержащие маслорастворимый пероксид бензоила, были подвержены остальдову созреванию, в результате которого возрастал средний размер капель дисперсной фазы. Избыточное количество Span 80 переходило в дисперсионную среду, что было источником появления доменов с повышенным содержанием ПАВ, на месте которых образовывались вторичные отверстия.

Чтобы показать влияние электролита на снижение интенсивности остальдова созревания, в результате которого происходило перераспределение ПАВ между границей раздела фаз и объемом дисперсионной среды, что в конечном итоге приводило к образованию вторичных отверстий, в данной работе было определено влияние концентрации индифферентного электролита в дисперсной фазе обратных ВКЭ на размер вторичных отверстий. Для получения образцов пористого сополимера стирола и дивинилбензола использовали обратные ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,90 и концентрацией Span 80 5 об.% при

перемешивании со скоростью 1200 об/мин. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовали пероксид бензоила. На рисунке 3.33 представлены зависимость размера вторичных отверстий в стенках пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола от концентрации хлорида натрия, а также показана пропорциональность изменения средних диаметров вторичных отверстий и пор.

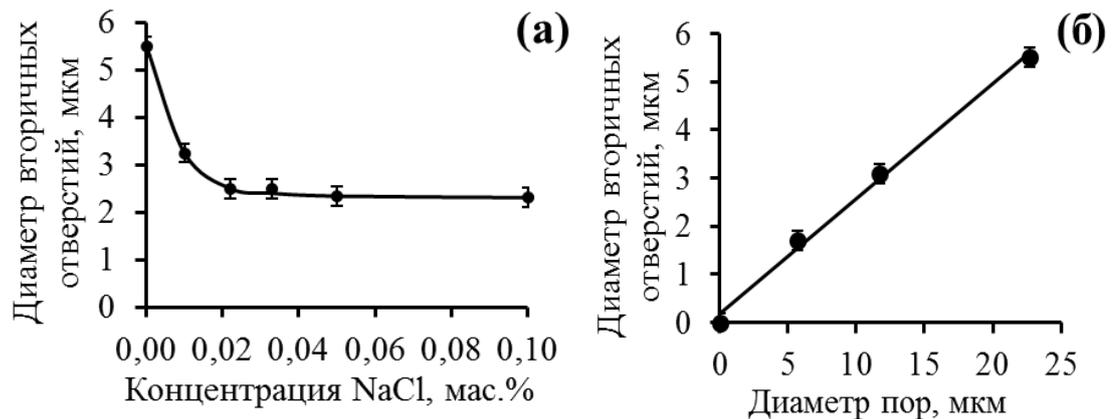


Рисунок 3.33 - Зависимость диаметра вторичных отверстий в стенках пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола от концентрации NaCl (а) и зависимость диаметра вторичных отверстий от диаметра пор (б)

Как видно из приведенных зависимостей, при увеличении концентрации электролита в дисперсной фазе обратной ВКЭ с $\phi = 0,90$ от 0 до 0,1 мас.% диаметр вторичных отверстий в стенках пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола уменьшался с $5,5 \pm 0,3$ до $2,3 \pm 0,3$ мкм, причем уменьшение диаметра вторичных отверстий было прямо пропорционально уменьшению диаметра пор-пустот. Это обусловлено тем, что при более низкой концентрации индифферентного электролита более интенсивно протекало оствальдово созревание. Размер капель дисперсной фазы возрастал, соответственно, увеличивалось количество Span 80 в дисперсионной среде, что после полимеризации дисперсионной среды приводило к образованию более крупных вторичных отверстий по сравнению с системами с высокой концентрацией NaCl, в которых размер капель дисперсной фазы возрастал в

меньшей степени, и большее количество ПАВ оставалось на межфазной поверхности.

Диаметр капель дисперсной фазы и, следовательно, толщина прослоек дисперсионной среды в эмульсиях зависят от интенсивности перемешивания при их получении. Для оценки влияния скорости перемешивания на структуру и размер вторичных отверстий были исследованы образцы высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных из обратных ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,90, с концентрацией Span 80 5 и 10 об.%. При получении исходных эмульсий изменяли скорость перемешивания от 300 до 1200 об/мин. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовали пероксодисульфат аммония с концентрацией 3 мас.%. На рисунке 3.34 представлены микрофотографии полученных образцов.

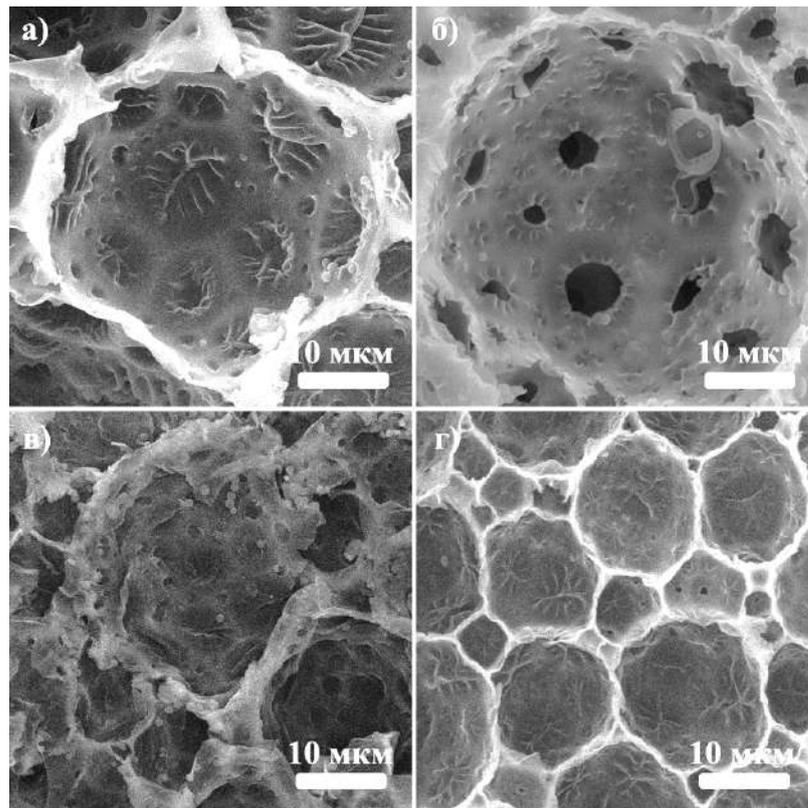


Рисунок 3.34 - СЭМ-микрофотографии высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных из эмульсий, содержащих 5 (а и в) и 10 об.% Span 80 (б и г). Диспергирование исходных обратных эмульсий проводилось со скоростью 600 (а и б) и 900 об/мин (в и г)

В данных эмульсиях наименьшее количество ПАВ, приходящееся на единицу межфазной поверхности, было в обратной ВКЭ с концентрацией Span 80 5 об.%, полученной при перемешивании со скоростью 900 об/мин. Вторичные отверстия в стенках пор сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных из таких эмульсий, отсутствовали, структура была частично разрушенной (рисунок 3.34в).

В случае концентрации Span 80 10 об.% и скорости перемешивания 600 об/мин наибольшее количество ПАВ в сравнении с остальными вариантами находилось в дисперсионной среде эмульсий. Это приводило к возникновению в процессе полимеризации участков с повышенным содержанием ПАВ. В результате в стенках пор в процессе сушки образовывались вторичные отверстия из-за прорыва наименее прочных обогащенных ПАВ участков полимерной пленки (рисунок 3.34б).

При концентрации Span 80 5 об.% и скорости диспергирования 600 об/мин образовывались эмульсии с более крупными каплями дисперсной фазы и большей концентрацией ПАВ в дисперсионной среде по сравнению с каплями дисперсной фазы эмульсий, полученных при перемешивании со скоростью 900 об/мин. Поверхность стенок пор соответствующих полимерных материалов была гофрированной (рисунок 3.34а). Вероятно, в процессе сушки водяной пар растягивал поверхность полимерной пленки на истонченных участках стенок пор данного материала.

При концентрации Span 80 10 об.% и скорости перемешивания 900 об/мин структура сополимера стирола и дивинилбензола была сходной со структурой, приведенной на рисунке 3.34а. При этом диаметр пор-пустот был меньше из-за меньшего диаметра капель дисперсной фазы в исходной эмульсии. На стенках пор также имелись более тонкие округлые участки, поверхность которых была гофрированной, а в некоторых местах - частично прорванной (рисунок 3.34г).

Таким образом, на образование и размер вторичных отверстий влияет концентрация ПАВ, прежде всего находящегося в дисперсионной среде ВКЭ. Это в свою очередь зависит от скорости перемешивания и типа инициатора полимеризации. Поэтому, изменяя условия получения и состав обратных ВКЭ, можно регулировать размер пор-пустот, а также получать пористые полимерные материалы с вторичными отверстиями разного размера при одинаковом среднем размере пор-пустот.

На рисунке 3.35 представлены микроизображения высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с одинаковым средним диаметром пор. Первый образец (рисунок 3.35а) был получен из обратной ВКЭ, содержащей 5 об.% Span 80, 3 мас.% пероксида бензоила, 0,01 мас.% NaCl в дисперсной фазе. Водная фаза была диспергирована в органической при перемешивании со скоростью 1200 об/мин. Во втором случае (рисунок 3.35б) эмульсия содержала 10 об.% Span 80, 3 мас.% пероксодисульфата аммония и была получена при перемешивании со скоростью 600 об/мин. Данные образцы имели одинаковый средний диаметр пор-пустот, равный $11,7 \pm 0,4$ мкм, но различный средний диаметр вторичных отверстий – $4,3 \pm 0,3$ и $2,1 \pm 0,3$ мкм, соответственно.

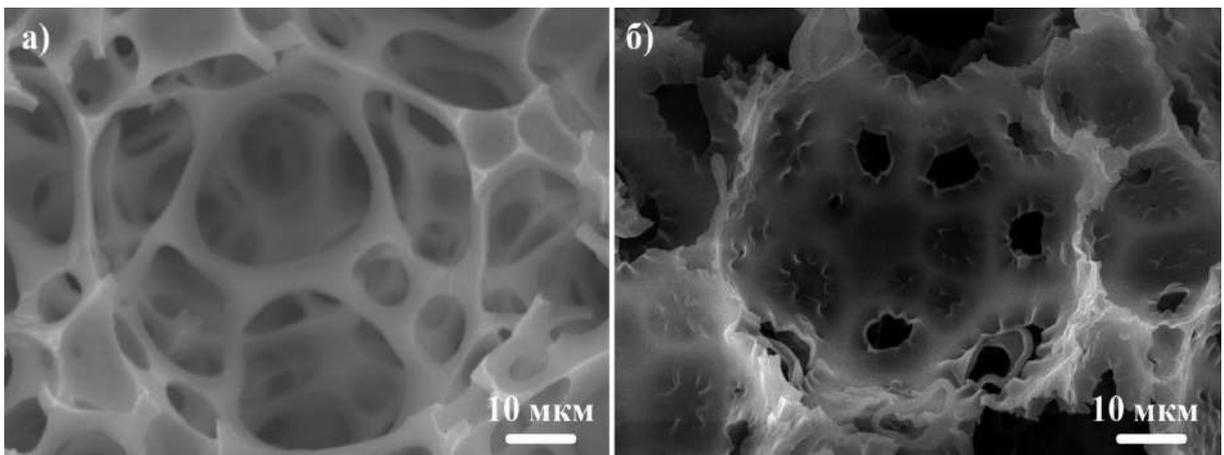


Рисунок 3.35 - СЭМ-микрофотографии образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с диаметром пор-пустот 11,7 мкм и диаметром вторичных отверстий 4,3 (а) и 2,1 мкм (б)

Такие высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола могут быть использованы для оценки влияния размера вторичных отверстий на сорбционные свойства полимерных материалов. Таким образом, в ходе данной работы разработан способ получения высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с контролируемым размером как пор, так и вторичных отверстий при полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ.

3.4 Свойства высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола при сорбции нефтепродуктов

3.4.1 Методика изучения сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола

При изучении сорбционных свойств полученных высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола применялась модифицированная методика, регламентируемая ASTM F 726-12. Образцы высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола разрезали на фрагменты кубической формы с размером около 1 см x 1 см x 1 см. Линейные размеры каждого образца определялись с помощью штангенциркуля. Полученные образцы взвешивались.

Сорбция нефтепродуктов и воды проводилась из слоя жидкости, толщина которого превышала линейные размеры образца. Образец опускался на поверхность нефтепродукта или воды, и при помощи секундомера определялось время контакта образца с нефтепродуктом или водой. Через определённые промежутки времени образец извлекали из нефтепродукта с помощью пинцета, с внешней поверхности удаляли несорбированную жидкость. Затем образец взвешивался и снова помещался на поверхность нефтепродукта или воды.

Сорбционная ёмкость рассчитывалась по формуле (3.1):

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0}; \quad (3.1)$$

где Q – сорбционная ёмкость, кг/кг, m_0 – масса сухого образца, кг, m_1 – масса образца с поглощённой жидкостью в определённый момент времени, кг.

Скорость сорбции в начальный период времени рассчитывалась следующим образом (3.2):

$$v = \frac{m_{\text{ж}}}{\tau \cdot S}; \quad (3.2)$$

где v – скорость сорбции в начальный период времени, кг/(с·м²), $m_{\text{ж}}$ – масса поглощённой жидкости, кг, τ – начальный период времени сорбции, с, S – площадь поверхности сорбента, находящаяся в контакте с образцом в начальный момент времени.

Также в ходе изучения сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола строили кинетические кривые сорбции, то есть зависимости количества поглощённого нефтепродукта или воды от времени образцом с определённой массой.

Для оценки влияния вязкости нефтепродуктов на сорбционные свойства высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола были использованы два коммерческих нефтепродукта, значительно отличающихся по вязкости, – керосин (ТС-1, ООО «Вершина», Россия), трансмиссионное масло (SAE 90, «ОЙЛРАЙТ», Россия) и их смеси в разном объёмном соотношении, а также н-октан, тетрахлорметан («ХИММЕД», Россия), углеводородное масло (Britol 20, USP, Канада) и сырая нефть. Плотности жидкостей были измерены в лаборатории при комнатной температуре с помощью погружного ареометра. Вязкости нефти и трансмиссионного масла были измерены с помощью реометра (Thermo Scientific, HAAKE Viscotester iQ), а вязкости остальных жидкостей с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра. Вязкости объёмных соотношений керосина и трансмиссионного масла были рассчитаны по следующей формуле (3.3) [164]:

$$\frac{1}{\mu_{\text{см}}} = \frac{\varphi_{\text{к}}}{\mu_{\text{к}}} + \frac{\varphi_{\text{м}}}{\mu_{\text{м}}}; \quad (3.3)$$

где $\mu_{см}$ – динамическая вязкость смеси, Па·с, μ_k – динамическая вязкость чистого керосина, Па·с, μ_m – динамическая вязкость чистого трансмиссионного масла, Па·с, φ_k – объёмная доля керосина, φ_m – объёмная доля масла.

В таблице 3.5 представлены вязкости и плотности жидкостей, использованных для определения сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.

Таблица 3.5 - Вязкость и плотность жидкостей, использованных для сорбции

Жидкость	Вязкость жидкости (25 °С), мПа·с	Плотность жидкости (25 °С), г/см ³
Н-октан	0,5	0,703
Углеводородное масло	972	0,850
Нефть	828	0,990
Тетрахлорметан	1,0	1,590
Керосин	0,6	0,785
Объемные соотношения керосина и трансмиссионного масла*		
1К:1Т	1,1	0,863
1К:3Т	2,3	0,901
1К:9Т	5,7	0,925
Трансмиссионное масло	671	0,940

*К – керосин, Т – трансмиссионное масло

Для эффективного использования пористого сополимера стирола и дивинилбензола в качестве сорбента для удаления нефтепродуктов с поверхности воды, он должен быть гидрофобным и поглощать минимальное количество воды. Поэтому были также проведены исследования сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола при поглощении как нефтепродуктов, так и бидистиллированной и морской воды.

3.4.2 Зависимость сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола от вязкости сорбируемых нефтепродуктов и размера пор

Добываемые, транспортируемые и перерабатываемые нефтепродукты обладают различными вязкостями и плотностями. Кроме того, сырая нефть отличается по своим свойствам в зависимости от способа и места добычи. Поэтому для создания эффективного сорбента для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов на поверхности водных объектов необходимо обладать информацией о влиянии свойств как сорбента, так и самой сорбируемой жидкости на сорбционные свойства материала. При этом важной характеристикой является не только сорбционная ёмкость по конкретному нефтепродукту, но и скорость его поглощения, так как необходимо не только собрать наибольшее количество нефтепродукта, но и сделать это за наименьшее время.

Сорбционная ёмкость зависит в основном от доли открытых пор в полимерном материале. Так как поглощение нефтепродуктов макропористыми материалами можно представить, как совокупность сорбции и капиллярных явлений, на скорость поглощения различных жидкостей влияет как размер пор, так и вязкость жидкости. Необходимо отметить, что понятие «сорбция», используемое в дальнейшем, подразумевает совокупность различных механизмов (сорбции, капиллярных явлений) поглощения жидкости макропористым телом.

Для демонстрации различий в скорости сорбции трансмиссионного масла и воды образцами пористого сополимера стирола и дивинилбензола с разным размером пор были вырезаны бруски длиной около 30 мм и торцевой частью с размером 6 x 6 мм. Торцевая часть образцов приводилась в контакт с поверхностью трансмиссионного масла или воды (рисунок 3.36).

Скорость подъема воды по образцу с порами 23 мкм была очень высокой – через 70 с вода покрыла весь образец. Следует отметить, что вода очень быстро поднималась только по граням образца и намного медленнее заполняла

внутренний объем. По-видимому, это происходило из-за более высокой степени открытости пор у внешней поверхности. Поэтому вода, имеющая более низкую вязкость по сравнению с трансмиссионным маслом, быстро поднималась по поверхности образца. Скорость поглощения воды внутренним объемом образца была меньше из-за гидрофобности внутренней поверхности пор.

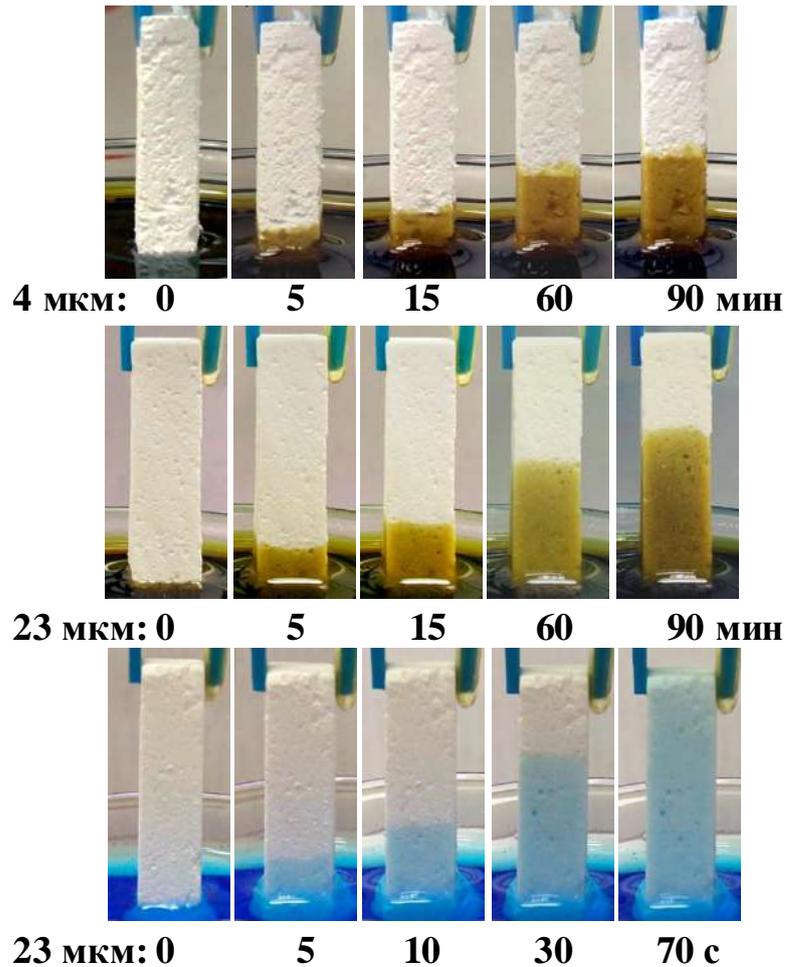


Рисунок 3.36 - Фотографии подъема трансмиссионного масла и воды в образцах высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с порами 4 и 23 мкм.

Вода окрашена медным купоросом.

Трансмиссионное масло поднималось по образцам с порами 23 мкм более медленно. Через 90 мин бруски были заполнены маслом на высоте ~ 17 мм от поверхности масла. Брусочки образца со средним размером пор 4 мкм заполнялись за 90 мин на высоту ~11 мм, что демонстрирует разницу в скорости сорбции

жидкостей высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола. Однако следует подчеркнуть, что это была иллюстрация подъема сорбируемой жидкости по внешней поверхности образца с разными размерами пор. При использовании высокопористых полимерных материалов в качестве сорбентов они располагаются на поверхность наибольшей гранью, и их объем заполняется сорбируемой жидкостью значительно быстрее.

Для изучения влияния вязкости сорбируемой жидкости и размера пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола на их сорбционные свойства были проведены эксперименты по сорбции нефтепродуктов образцами с пористостью $0,94 \pm 0,01$ и разным размером пор в соответствии с методикой, описанной в разделе 3.4.1. На рисунке 3.37 для сравнения представлены кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла и воды высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола с размерами пор 11,7 и 5,7 мкм, соответственно.

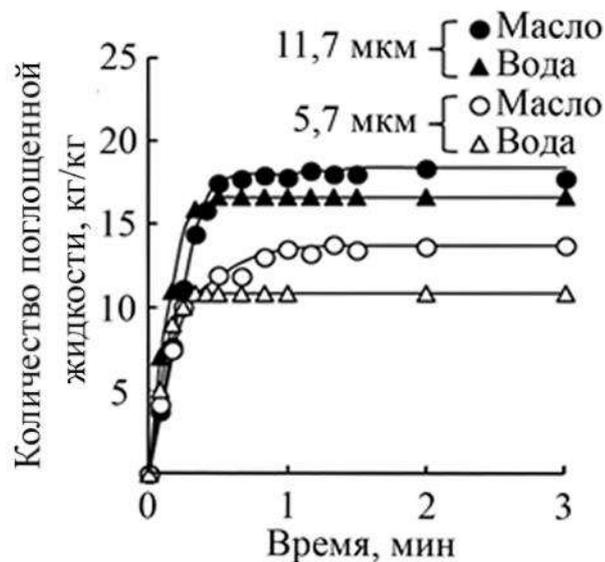


Рисунок 3.37 - Кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла и воды образцами высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с разными размерами пор

На представленном рисунке 3.37 видно, что кривые сорбции имеют начальный участок, на котором происходило быстрое поглощение нефтепродукта областями материалов, близких к поверхности сорбента. На втором участке наклон кривой резко уменьшался, происходило более медленное проникновение нефтепродукта вглубь сорбента. Кривые стремятся к предельному значению, которое соответствует ёмкости материала. Сорбционные ёмкости образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с размером пор 11,7 мкм были равны по трансмиссионному маслу $18,0 \pm 1,0$ кг/кг и воде 16,6 кг/кг, а с размером пор 5,7 мкм – $13,5 \pm 1,0$ кг/кг и $10,8 \pm 1,0$ кг/кг, соответственно. Время достижения сорбционной ёмкости образцами высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с размером пор 11,7 мкм составляло 30 с по трансмиссионному маслу и воде, а с размером пор 5,7 мкм – 1 мин по трансмиссионному маслу и 20 с по воде. Скорость сорбции в начальный период времени трансмиссионного масла образцами с размером пор 11,7 мкм была равна $0,2 \pm 0,1$ кг/(м²·с), воды – $1,1 \pm 0,1$ кг/(м²·с). Образцами с размером пор 5,7 мкм – $0,3 \pm 0,1$ кг/(м²·с) и $0,5 \pm 0,1$ кг/(м²·с), соответственно.

На рисунке 3.38 представлены зависимости скорости сорбции в начальный период времени от вязкости сорбируемых нефтепродуктов, приведенных в таблице 3.5. Для сравнения также приведены скорости сорбции воды сорбентами с разными средними размерами пор и пористостью $0,94 \pm 0,01$. Безусловно, скорости сорбции воды сорбентом с определенным размером пор соответствует только одна точка при соответствующем значении вязкости. Пунктирные линии проведены для наглядности при сравнении скорости сорбции воды со скоростями сорбции нефтепродуктов соответствующими образцами сополимеров стирола и дивинилбензола. Скорость сорбции в начальный период времени всеми исследованными образцами резко снижалась при увеличении вязкости нефтепродукта от 0,5 до 1,1 мПа·с, затем уменьшение скорости сорбции происходило более медленно. В случае вязкости 671 мПа·с, что соответствует

трансмиссионному маслу, различия в скорости его сорбции в начальный период времени образцами со средними размерами пор 4, 11 и 23 мкм становились незначительными.

Из представленных данных видно, что, например, скорость сорбции в начальный период времени образцом со средним размером пор 23 мкм снижалась с $2,4 \pm 0,1$ до $0,2 \pm 0,1$ кг/(м²·с) при увеличении вязкости сорбируемого нефтепродукта от 0,6 до 671,0 мПа·с. При этом характер зависимости сохранялся и для образцов с размером пор 4 и 11 мкм.

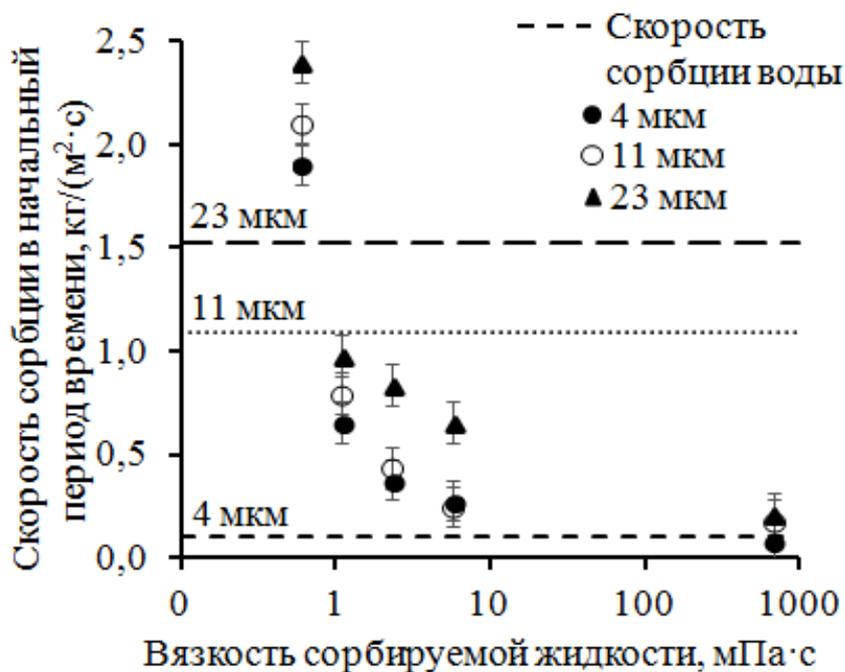


Рисунок 3.38 - Зависимость скорости сорбции от вязкости сорбируемого нефтепродукта образцами высокопористых полимеров с разными размерами пор.

Пунктирной линией условно обозначена скорость сорбции воды сорбентами с разными средними размерами пор

Причиной различий в скоростях сорбции нефтепродуктов и воды материалами с различными размерами пор являются разные механизмы их проникновения в пористую структуру. Поверхность пор сорбентов была гидрофобной, поэтому сначала происходила адгезия нефтепродуктов к стенкам пор, а затем постепенное заполнение всего объема пор.

В случае проникновения воды в объем пор ей приходилось преодолевать капиллярное давление. На внешней стороне образцов поры имели достаточно большую величину (4-23 мкм) и вода могла их заполнить. Для проникновения в объем материала воде необходимо было преодолеть вторичные отверстия в стенках пор, которые имели значительно меньший размер, например, ~0,7 мкм у образца с размером пор-пустот 4 мкм. Проникновению воды через узкие вторичные отверстия препятствовало давление Лапласа. Поэтому объем пор заполнялся водой очень медленно – более 1 сут. В образцах с порами-пустотами 11 и 23 мкм вторичные отверстия имели размеры 3,3 и 8,0 мкм, соответственно, и вода проникала в объем пор этих образцов относительно быстро.

Таким образом, скорость сорбции в начальный момент времени нефтепродуктов и воды является показателем эффективности сорбента при удалении тонких нефтяных пленок с поверхности воды.

На рисунке 3.39 показаны зависимости скорости сорбции в начальный период времени нефтепродуктов и воды, полученные из кинетических кривых сорбции, от размера пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.

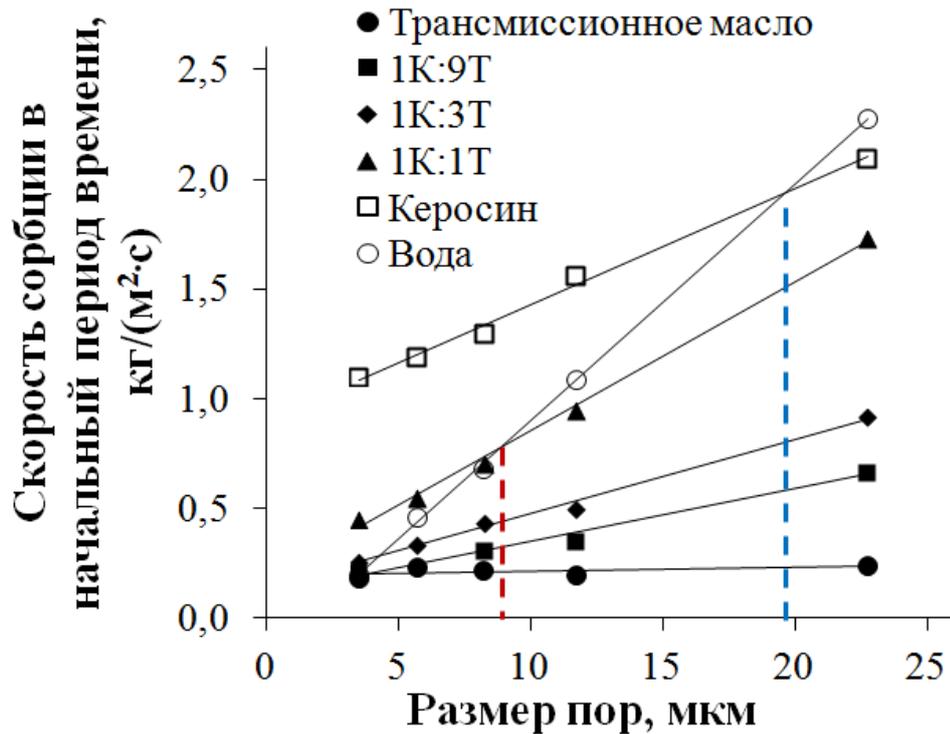


Рисунок 3.39 - Зависимости скорости сорбции в начальный период времени нефтепродуктов различной вязкости и бидистиллированной воды от размера пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола

К – керосин, Т – трансмиссионное масло

Из полученных данных видно, что в начальный период времени скорость сорбции воды, керосина и смесей керосина и трансмиссионного масла линейно увеличивалась, а скорость сорбции высоковязкого трансмиссионного масла лишь незначительно изменялась с увеличением размера пор. При этом наклон линий зависимостей скорости сорбции от размера пор сополимера стирола и дивинилбензола был различен для жидкостей с разной вязкостью. Зависимости скорости сорбции воды и нефтепродуктов пересекались в точке, соответствующей критическому размеру пор. В образцах с порами, меньше критического размера, скорость сорбции нефтепродукта в начальный период времени была выше, чем скорость сорбции воды, и, наоборот, вода сорбировалась быстрее, чем нефтепродукт, в сорбентах с более крупными порами.

Значения критического размера пор, при котором скорость поглощения нефтепродукта равна скорости поглощения воды, зависели от вязкости нефтепродуктов (таблица 3.6).

Таблица 3.6 - Зависимость критического размера пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола от вязкости сорбируемого нефтепродукта

Жидкость	Вязкость жидкости, мПа·с	Критический размер пор, мкм
Керосин (К)	0,6	$19,5 \pm 1,0$
1К:1Т	1,1	$8,9 \pm 0,6$
1К:3Т	2,3	$4,0 \pm 0,5$
1К:9Т	5,7	$3,2 \pm 0,2$
Трансмиссионное масло (Т)	671	$3,3 \pm 0,2$

В диапазоне от 0,6 до 5,7 мПа·с при сорбции более вязких жидкостей сополимерами стирола и дивинилбензола критический размер пор оказывался меньше. Однако при поглощении жидкостей с вязкостью от 5,7 до 671 мПа·с критический размер пор был равен $3,2 \pm 0,2$ мкм. Таким образом, если сравнивать материалы по скорости сорбции в начальный момент времени, то более эффективное извлечение высоковязких жидкостей будет происходить при использовании сорбентов с размером пор менее 3,2 мкм.

Однако эффективность сорбентов зависит не только от кинетических характеристик, но и от равновесных. Наиболее важной является сорбционная емкость, а также время ее достижения. В таблице 3.7 представлены значения сорбционной емкости по исследованным нефтепродуктам и воде, а также данные о времени достижения сорбционной емкости.

Таблица 3.7 - Сорбционные свойства высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с разным размером пор

Размер пор	Сорбируемая жидкость	Сорбционная ёмкость, кг/кг	Время достижения сорбционной ёмкости
4 мкм	Керосин	21,5	5 с
	1К:1Т	23,7	15 с
	1К:3Т	25,5	40 с
	1К:9Т	29,0	20 мин
	Трансмиссионное масло	29,2	50 мин
	Вода	26,2	>1 сут
23 мкм	Керосин	12,8	<5 с
	1К:1Т	14,9	5 с
	1К:3Т	15,2	10 с
	1К:9Т	16,1	20 с
	Трансмиссионное масло	15,8	70 с
	Вода	14,7	5 с

Из таблицы 3.7 видно, что, несмотря на то, что скорость сорбции воды в начальный момент времени образцом со средним размером пор 4 мкм выше скорости сорбции трансмиссионного масла, равновесное состояние при сорбции трансмиссионного масла достигается быстрее, чем при сорбции воды, что обусловлено разными механизмами проникновения этих жидкостей в поры. При этом сорбционные ёмкости по всем рассмотренным жидкостям у образца со средним размером пор 4 мкм выше, чем у образца со средним размером пор 23 мкм.

На рисунке 3.40 представлены кинетические кривые сорбции н-октана, углеводородного масла, тетрахлорметана и сырой нефти образцом с размером пор 4 мкм. Плотность и вязкость жидкостей указаны в таблице 3.5.

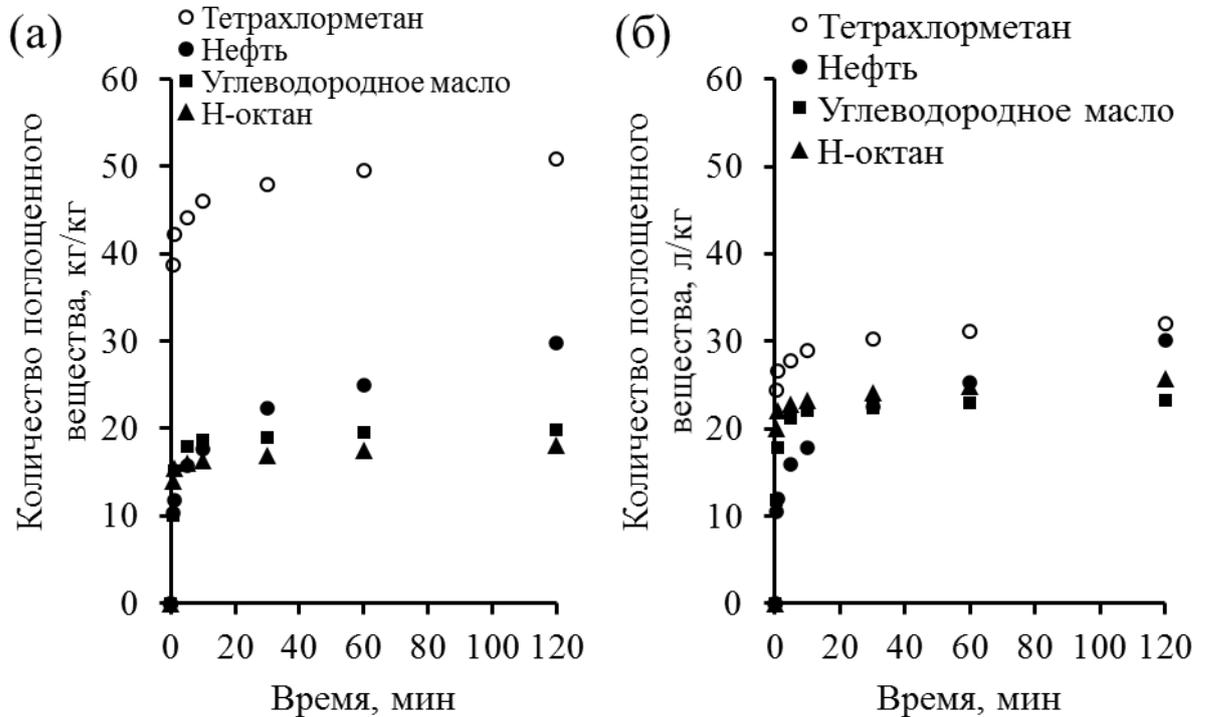


Рисунок 3.40 - Кинетические кривые сорбции органических жидкостей высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола, на которых количество поглощенного нефтепродукта выражено в кг/кг (а) и л/кг (б)

Как видно из представленных данных, характер кинетических кривых при сорбции различных нефтепродуктов сохраняется, при этом наибольшее значение поглощенного нефтепродукта по массе (кг/кг) было достигнуто при сорбции тетрахлорметана из-за наибольшей плотности данного нефтепродукта. При пересчете значений сорбционной емкости из кг/кг в л/кг различия в сорбционной ёмкости становятся менее значимыми, что демонстрирует недостаток сравнения различных сорбентов нефтепродуктов по сорбционной емкости, выраженной в кг/кг, которую используют производители сорбентов. В таблице 3.8 представлены сорбционные ёмкости образцов высокопористых сополимеров стирола и

дивинилбензола при сорбции н-октана, углеводородного масла, тетрахлорметана и нефти, выраженные в различных единицах измерения.

Таблица 3.8 - Сорбционные ёмкости образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола при сорбции различных жидкостей

Жидкость	Сорбционная ёмкость, кг/кг	Сорбционная ёмкость, л/кг	Сорбционная ёмкость, м ³ /м ³
Н-октан	18,1 ± 1,0	25,7 ± 1,0	0,90 ± 0,05
Углеводородное масло	19,8 ± 1,0	23,3 ± 1,0	0,85 ± 0,05
Нефть	29,8 ± 1,0	30,1 ± 1,0	0,90 ± 0,05
Тетрахлорметан	50,8 ± 1,0	32,0 ± 1,0	0,96 ± 0,05

Как видно из таблицы 3.8 сорбционная ёмкость различных нефтепродуктов, выраженная в л/кг, отличается в значительно меньшей степени и может более корректно отображать эффективность сравниваемых сорбентов. При этом в случае выражения сорбционной ёмкости в м³/м³ (для расчета была использована кажущаяся плотность пористого полимера) становится возможным сравнивать полученное значение с пористостью образца и оценивать степень заполненности сорбента нефтепродуктом. Представленные в таблице 3.8 сорбционные ёмкости, выраженные в м³/м³, приближены к доле открытых пор в полученных в работе образцах высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола (0,94 ± 0,01), что свидетельствует об эффективном заполнении нефтепродуктом объема пор полученных сополимеров стирола и дивинилбензола.

3.4.3 Десорбция нефтепродуктов из высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола

Возможность десорбции поглощенной жидкости позволяет повторно использовать материал для сорбции, что является важным требованием для синтетического сорбента, так как пористые материалы данного класса не являются биоразлагаемыми и должны использоваться многократно для снижения вероятности вторичного загрязнения окружающей среды при их утилизации. Также десорбция позволяет использовать сорбированный нефтепродукт, возвращая его в производственный цикл. Таким образом, возможность десорбции нефтепродукта позволяет значительно повысить экономическую эффективность сорбента.

Изучение десорбции нефтепродукта проводили на примере тетрахлорметана. В качестве сорбента был использован образец высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с пористостью $0,95 \pm 0,01$ и средним диаметром пор $4,0 \pm 0,3$ мкм. Десорбцию тетрахлорметана проводили с помощью центрифугирования в конических пробирках в течение 2 мин со скоростью вращения ротора центрифуги 3000 об/мин. После центрифугирования образец вынимали и взвешивали. Процесс повторяли до постоянной массы образца. Максимальное количество десорбированной жидкости достигалось через 12 мин и было равно 94% массы сорбированной жидкости. Необходимо отметить, что центрифугирование было использовано для десорбции нефтепродукта без разрушения образца исключительно в демонстрационных целях. На практике десорбция нефтепродукта с помощью центрифуги не эффективна с точки зрения трудоемкости и стоимости, поэтому десорбция нефтепродукта должна происходить в ходе механического отжима, ручного или с использованием прокатных валков.

Для демонстрации возможности повторного использования после десорбции нефтепродукта снова проводили сорбцию тетрахлорметана, за

изначальную массу образца при этом принималась значение вместе с частично оставшимся в объеме нефтепродуктом после его десорбции. Подобные циклы сорбции/десорбции повторяли 10 раз. На рисунке 3.41 представлен график циклов сорбции/десорбции, на котором отражены количество сорбированной и оставшейся после десорбции жидкости, соответственно, при определенном порядковом номере цикла.

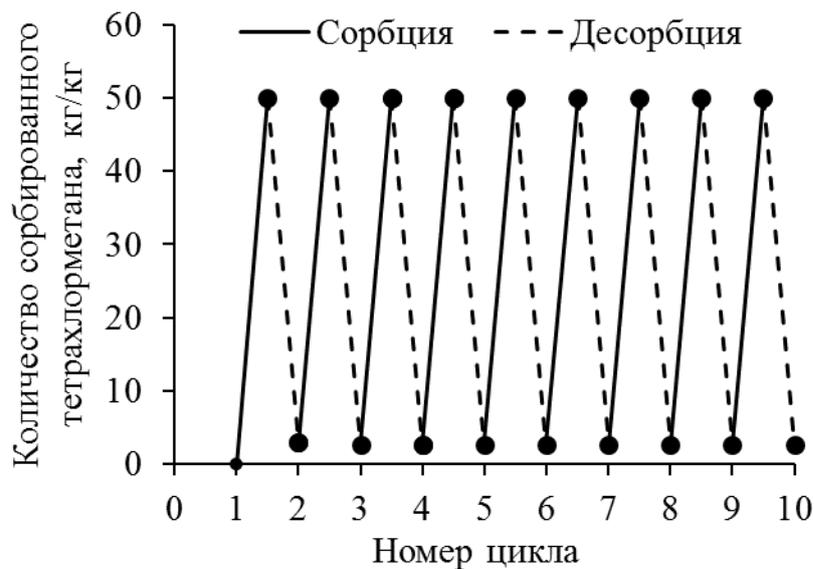


Рисунок 3.41 - Циклы сорбции/десорбции тетрахлорметана высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола

Образец высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола способен выдержать 10 циклов сорбции/десорбции без разрушения, что позволяет эффективно использовать его в качестве сорбента нефтепродуктов при аварийных разливах на поверхности воды.

3.4.4 Гидрофобность и плавучесть высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола

Сорбенты нефтепродуктов, предназначенные для удаления тонких нефтяных пленок с поверхности воды, должны не только иметь высокую

сорбционную ёмкость, но и сохранять плавучесть до момента их сбора с поверхности воды.

Так как дополнительная промывка образцов после окончания сушки не проводилась, Span 80, используемый для стабилизации обратных ВКЭ, оставался на поверхности пор полученных полимерных материалов. Span 80 характеризуется низким значением ГЛБ, поэтому его присутствие на поверхности пор, наиболее вероятно, способствовало увеличению гидрофобности полимерного материала. Для изучения смачиваемости поверхности высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с долей пор 0,95 и средним размером пор $4,0 \pm 0,3$ мкм был измерен краевой угол смачивания бидистиллированной водой с помощью анализатора формы капли DSA25.

На рисунке 3.42а представлена фотография капли бидистиллированной воды на поверхности образца, по которой был определен краевой угол смачивания высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола.

Краевой угол смачивания водой поверхности образца высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с пористостью 0,95 и средним размером пор $4,0 \pm 0,3$ мкм был равен $132,8^\circ$. Это указывает на гидрофобность поверхности полученного сорбента (рисунок 3.42а).

На рисунке 3.42б показана фотография образца, на поверхность которого нанесли капли керосина и дистиллированной воды. Керосин проникал в объем образца сразу после нанесения капли, а капля дистиллированной воды оставалась на горизонтальной поверхности материала более 5 мин.

Также была проанализирована плавучесть образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола по модифицированной методике, регламентируемой стандартом ASTM F726-12. Образцы высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола помещали на поверхность воды, а затем встряхивали на шейкере в течение 15 мин со скоростью 150 колебаний/мин и

амплитудой 2,5 см. После встряхивания образцы сорбентов не погружались на дно. Рисунки 3.43 (а-в) демонстрируют плавучесть полученных сорбентов.

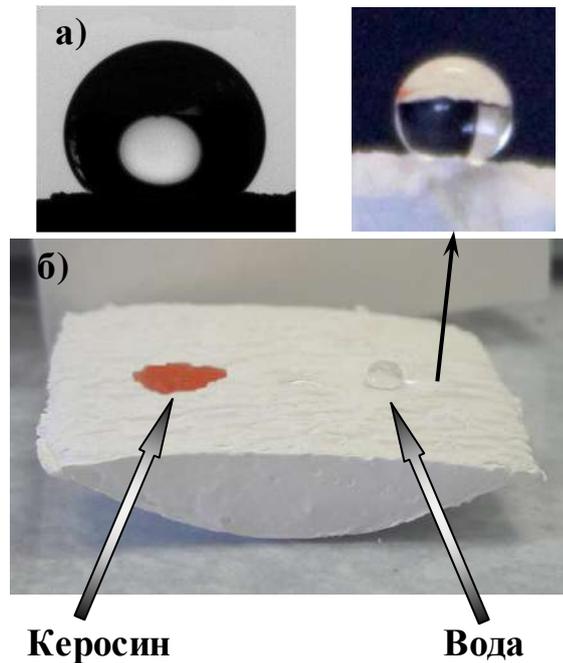


Рисунок 3.42 - Капля бидистиллированной воды на поверхности образца высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола (а); капля керосина, окрашенного красителем Судан III, проникает в объем образца через 1 с, а капля воды остается на поверхности через 5 мин (б)



Рисунок 3.43 - Образец сорбента, плавающий на поверхности воды в течение 0 (а), 1 ч (б) и 7 сут (в)

В начальный момент времени образец пористого полимерного материала плавал по поверхности одной из своих граней (рисунок 3.43а). После частичного поглощения воды в течение 1 ч образец частично погрузился в воду (рисунок 3.43б), и в таком положении оставался в течение 1 сут наблюдения

(рисунок 3.43в). Следует отметить, что образцы сохраняли плавучесть и оставались на поверхности воды даже при насыщении водой. В случае сорбции трансмиссионного масла плавучесть заполненных образцов также сохранялась, поскольку плотность трансмиссионного масла меньше плотности воды.

3.4.5 Сорбция морской воды высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола

Так как предполагается использование сорбентов для очистки поверхности как пресных, так и соленых водоемов было проведено сравнение по сорбции образцами высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола бидистиллированной воды и морской воды, приготовленной по стандарту ГОСТ 31959-2012 (ISO 14669:1999) [165].

Полученная зависимость скорости сорбции морской воды в начальный период времени от размера пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, а также приведенная для сравнения подобная зависимость при сорбции бидистиллированной воды представлены на рисунке 3.44.

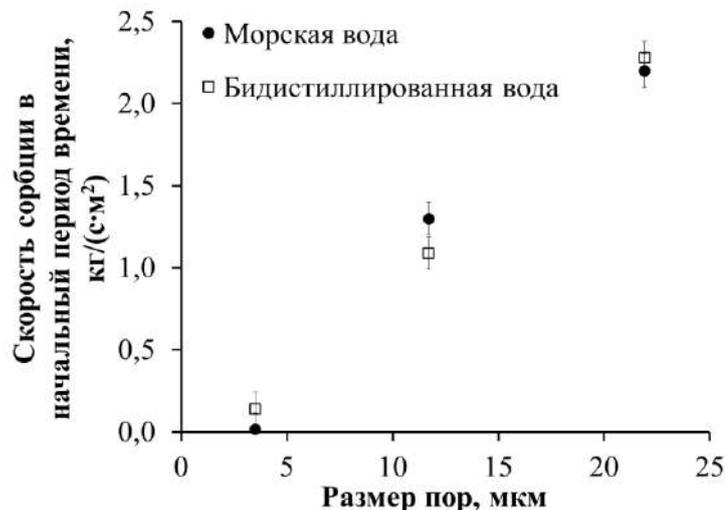


Рисунок 3.44 - Сравнение скоростей сорбции в начальный период времени бидистиллированной и морской воды высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола с разными размерами пор

Из представленных зависимостей видно, что скорости сорбции в начальный период времени «морской» и дистиллированной воды различались в пределах

погрешности экспериментов. Значения сорбционных ёмкостей также практически не отличались. Например, сорбционные ёмкости образца высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с средним диаметром пор 23 мкм были равны по «морской» воде $14,5 \pm 1,0$ кг/кг, а по бидистиллированной воде $14,7 \pm 1,0$ кг/кг.

3.4.6 Вытеснение нефтепродуктами воды из высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола

При удалении тонких нефтяных пленок с поверхности воды с помощью высокопористых полимерных материалов возникают условия, при которых образцы сорбента будут одновременно контактировать с нефтепродуктом и водой. Сорбент может попадать на участки, не загрязненные нефтепродуктами, и вновь возвращаться на загрязненную водную поверхность под действием ветра и волн. Кроме того, даже обладая гидрофобной поверхностью, сорбенты с крупными порами в начальный момент времени быстрее поглощают воду, чем нефтепродукты. Поэтому, чтобы определить селективность разработанных сорбентов в течение более длительных интервалов времени, было проведено изучение возможности вытеснения из сорбента воды нефтепродуктами.

Были проведены эксперименты по вытеснению воды из образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола со средними диаметрами пор 4 и 45 мкм. Образцы данных высокопористых материалов заполнялись водой до достижения сорбционной ёмкости, а затем их помещали на поверхность трансмиссионного масла. Через определенные промежутки времени часть образцов извлекали и разрезали пополам. На рисунке 3.45 представлены фотографии образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола через 5, 10, 30 и 120 мин для образца со средним диаметром пор 4 мкм и 1 сут для образца со средним диаметром пор 45 мкм

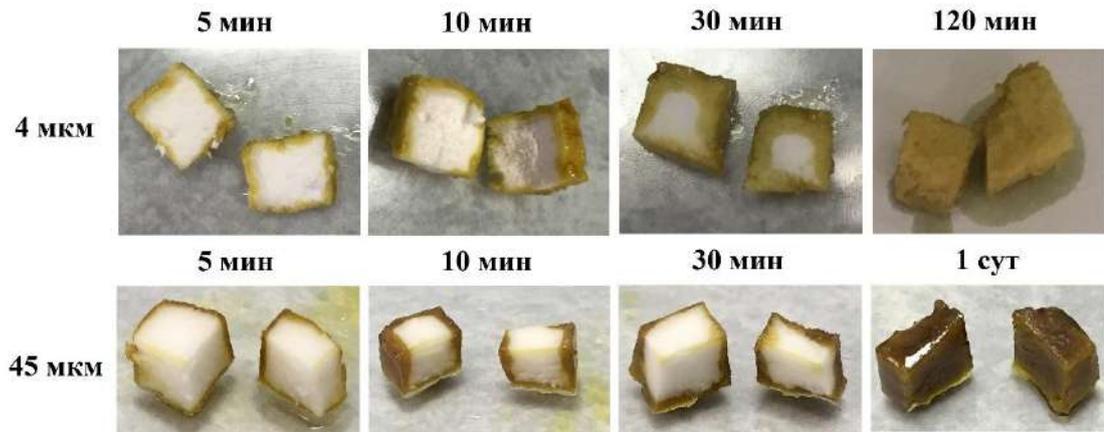


Рисунок 3.45 - Вытеснение воды трансмиссионным маслом из образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с разным размером пор

Из представленного рисунка видно, что с течением времени происходило полное вытеснение поглощенной воды трансмиссионным маслом. Более быстро данный процесс протекал в образце с размером пор 4 мкм из-за различного механизма проникновения нефтепродуктов и воды в поры образцов вследствие гидрофобности поверхности сополимера стирола и дивинилбензола, описанного в разделе 3.4.2.

Полученные результаты показывают, что использование образца высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с размером пор 4 мкм для сорбции тонких нефтяных плёнок с поверхности воды более эффективно, так как даже в случае полного заполнения пор такого материала водой будет происходить вытеснение воды нефтепродуктами с относительно высокой скоростью.

Приведенные на рисунке 3.45 кривые позволяют визуально проследить процесс вытеснения воды трансмиссионным маслом. Для оценки количества поглощенного нефтепродукта при вытеснении воды был проведен термогравиметрический анализ образца сорбента с размером пор 4 мкм после контакта с трансмиссионным маслом в течение 10 мин. На рисунке 3.46 представлены термогравиметрические кривые потери массы незаполненного

образца сополимера стирола и дивинилбензола, заполненного водой, трансмиссионным маслом и образца, в котором вода была частично вытеснена трансмиссионным маслом.

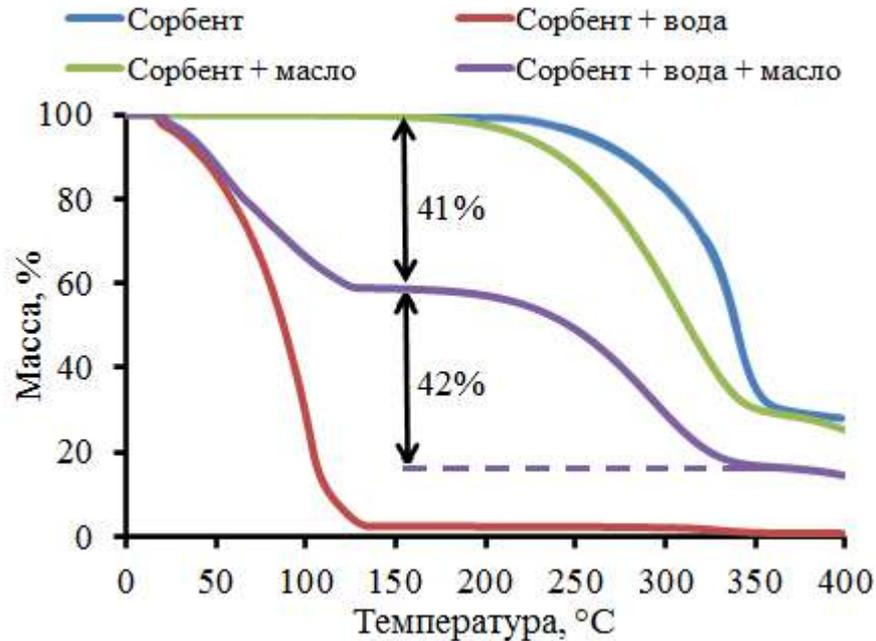


Рисунок 3.46 - Кривые потери массы высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с сорбированными жидкостями и без них

Из представленных данных видно, что образец высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола начинал разрушаться при температуре выше 220 °C и не изменял свою массу до достижения данной температуры. При этом образец, заполненный водой, 98% своей массы терял вследствие испарения воды в диапазоне температур 50-130 °C, а образец, заполненный трансмиссионным маслом, начинал терять массу только при температуре выше 200 °C. Это позволяло разделить потери массы за счет удаления воды, трансмиссионного масла и разложения полимера.

Термогравиметрическая кривая образца, в котором вода была частично вытеснена маслом показывает, что потеря массы (41%) происходила в том же температурном диапазоне 50-130 °C, в котором основную часть массы терял образец, заполненный водой. При превышении температуры 130 °C кривая потери

массы выходила на плато, и потеря массы прекращалась до достижения температуры 200 °С, затем продолжалась плавная потеря массы, как и в образце, заполненным только трансмиссионным маслом. При этом потеря массы образца на втором участке составляла около 42% изначальной массы, что приблизительно соответствует количеству трансмиссионного масла, которое вытеснило бидистиллированную воду.

Таким образом, разработанный высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола может являться эффективным сорбентом даже при насыщении водой при удалении тонких пленок нефтепродуктов с поверхности воды. Такую эффективность образцы высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола показывают из-за высокой сорбционной ёмкости, гидрофобности поверхности, плавучести и возможности вытеснения нефтепродуктом предварительно поглощенной воды.

3.4.7 Влияние размера вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола

В разделе 3.3 было показано, что изменяя концентрацию Span 80 и интенсивность диспергирования при получении ВКЭ и используя разные инициаторы полимеризации при полимеризации ее дисперсионной среды, можно получить образцы высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с одинаковым средним размер пор-пустот, но разным размером вторичных отверстий в полимерных прослойках между порами (рисунок 3.3б). Для изучения влияния размера вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола были использованы образцы сополимеров стирола и дивинилбензола с размером пор-пустот $11,7 \pm 0,4$ мкм и размером вторичных отверстий $2,1 \pm 0,2$ и $4,3 \pm 0,3$ мкм.

На рисунке 3.47 представлены кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла данными образцами высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола.

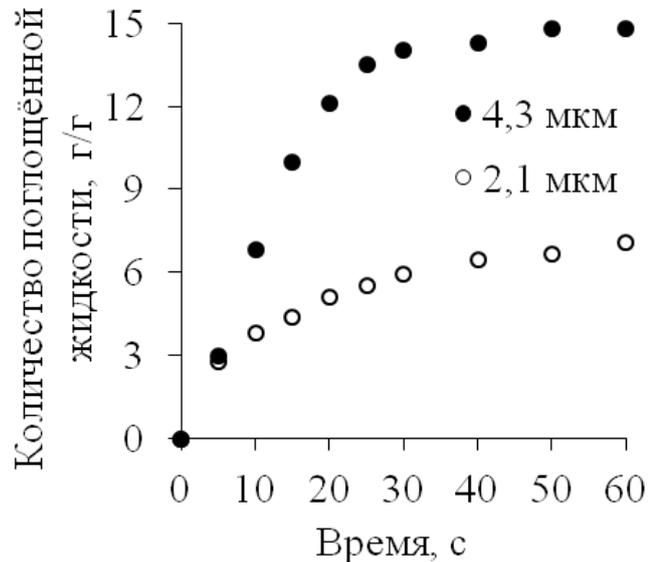


Рисунок 3.47 - Начальные участки кинетических кривых сорбции трансмиссионного масла образцами высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с размером вторичных отверстий в стенках пор 2,1 и 4,3 мкм

Из кинетических кривых была рассчитана скорость сорбции в начальный период времени, которая составила $0,18 \pm 0,05$ кг/(м²·с) для обоих образцов, однако образец с размером вторичных отверстий 4,3 мкм достигал сорбционной ёмкости 14,8 г/г за 60 с, а образец с размером вторичных отверстий 2,1 мкм за это же время достигал только 7,1 г/г. Эти данные подтверждают, что сорбционные свойства высокопористых полимерных материалов зависят не только от размера пор-пустот, но также и от вторичных отверстий.

3.4.8 Высокопористый полимерный композиционный материал с наночастицами оксидов железа для сорбции нефтепродуктов

Для придания магнитных свойств сорбенту, что позволит облегчить его сбор после окончания процесса сорбции, был разработан композиционный

высокопористый полимерный материал с наночастицами магнетита Fe_3O_4 . Получение высокопористого композиционного материала с магнитными наночастицами осуществлялось полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,95, концентрацией Span 80 10 об.%, концентрацией пероксодисульфата аммония 3 мас.% от массы сомономеров. Наночастицы магнетита добавляли в органическую фазу до начала добавления водной в виде сухого порошка с массовой долей до 20 мас.% от массы сомономеров. Затем получали обратную ВКЭ и пористый сополимер стирола и дивинилбензола по методике, описанной в разделе 3.2.1. Необходимо отметить, что получаемые эмульсии не являются эмульсиями Пикеринга, так как наночастицы магнетита могут находиться не только на поверхности раздела фаз, стабилизируя эмульсию, но и в объеме дисперсионной среды.

На рисунке 3.48 представлено ПЭМ-изображение структуры высокопористого полимерного композиционного материала, содержащего 5 мас.% наночастиц магнетита.

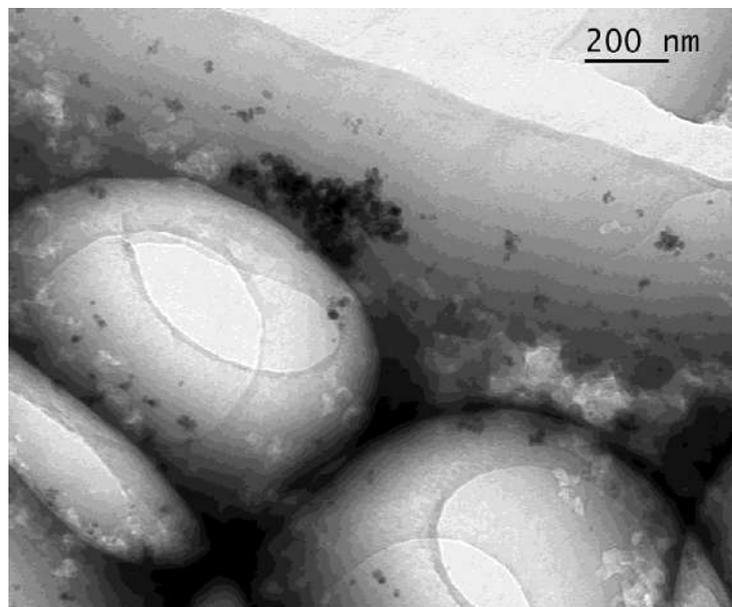


Рисунок 3.48 - ПЭМ-изображение структуры высокопористого полимерного композиционного материала с 5 мас.% наночастиц магнетита

Из представленного изображения видно, что в полимерном каркасе высокопористого материала содержатся наночастицы в виде агрегатов, случайным образом распределенных по объему материала.

В данной работе было исследовано влияние концентрации магнитных наночастиц на структуру и размер пор в композиционных полимерных материалах. На рисунке 3.49 представлены СЭМ-изображения образцов с концентрацией наночастиц Fe_3O_4 5 и 20 мас.%.

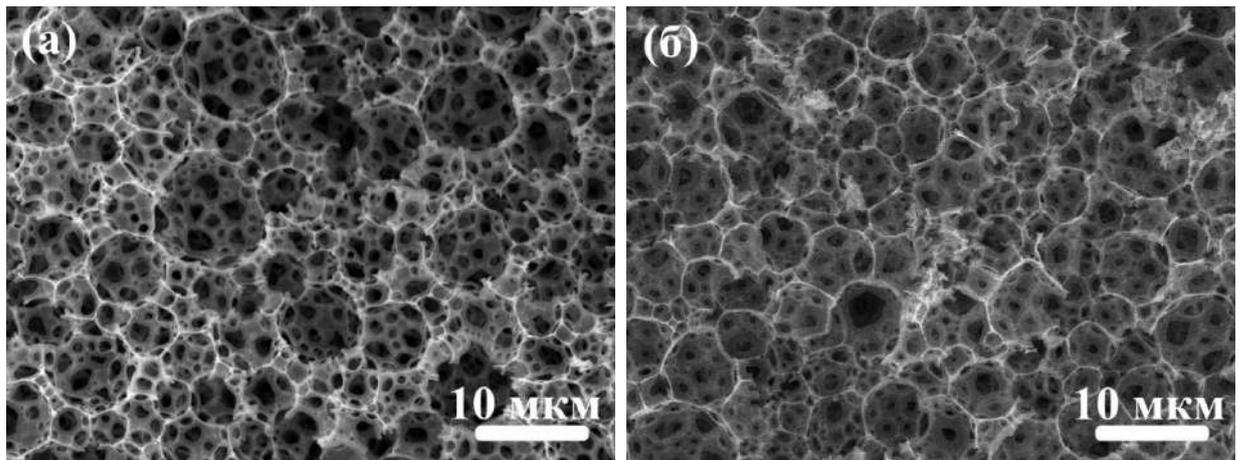


Рисунок 3.49 - СЭМ-микрофотографии образцов высокопористого композита с концентрацией частиц Fe_3O_4 (а) 5, (б) 20 мас.% от массы сомономеров

По подобным микроизображениям рассчитывались средние диаметры пор и вторичных отверстий в стенках высокопористых композиционных полимерных материалах с наночастицами магнетита, которые представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Размеры пор в высокопористых композитах из сополимера стирола и дивинилбензола с наночастицами Fe_3O_4

Концентрация наночастиц Fe_3O_4 , мас.%	0	5	10	20
Диаметр пор, мкм	$4,0 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$
Диаметр вторичных отверстий, мкм	$0,8 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$

Из приведенных данных видно, что при добавлении магнитных наночастиц в состав ВКЭ незначительно снижался средний диаметр пор в полученных высокопористых полимерных композиционных материалах, при этом размер

вторичных отверстий не изменялся. Это свидетельствует о том, что наночастицы магнетита в основном находились в объеме дисперсионной среды в ходе процесса полимеризации, иначе вторичные отверстия бы отсутствовали или были меньшего размера, чем вторичные отверстия в стенках пор сополимера стирола и дивинилбензола, не содержащего наночастицы [95-99].

С помощью метода вибрационной магнитометрии в поле до 20 кЭ при температуре 300 К были исследованы магнитные свойства полученных высокопористых композиционных полимерных материалов. На рисунке 3.50 представлены петли магнитного гистерезиса образцов высокопористых полимерных композиционных материалов, содержащих 5, 10 и 20 мас.% наночастиц Fe_3O_4 .

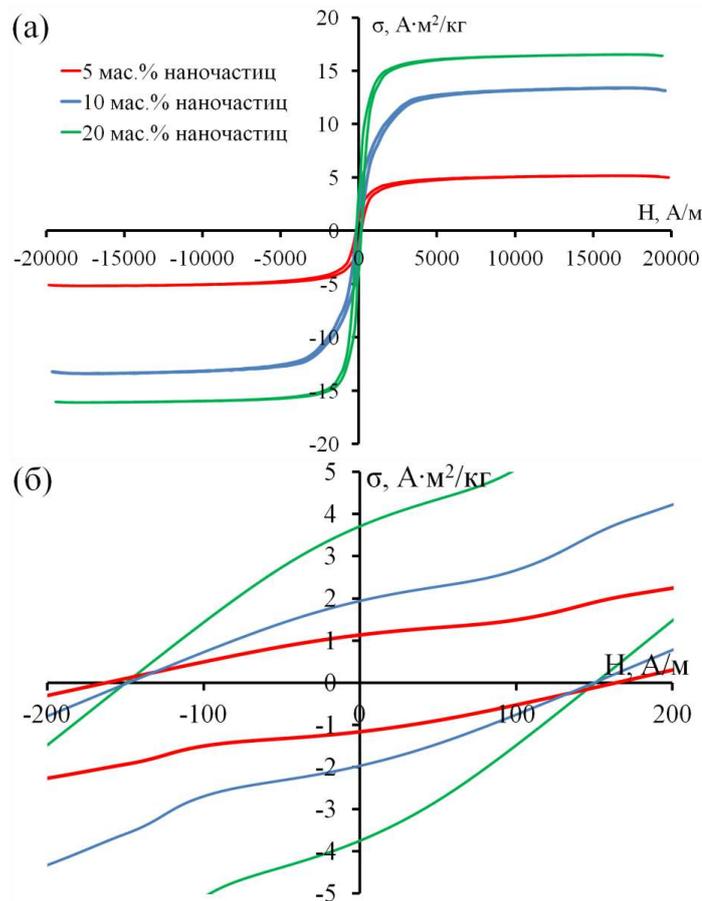


Рисунок 3.50 - Петли магнитного гистерезиса (а) и центральные части петель гистерезиса (б) образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, содержащих от 5 до 20 мас.% наночастиц Fe_3O_4

В Таблице 3.10 представлены полученные из петель гистерезиса удельная остаточная намагниченность и коэрцитивная сила образцов высокопористых композиционных полимерных материалов в зависимости от концентрации наночастиц Fe_3O_4 , а также порошка наночастиц Fe_3O_4 для сравнения.

Таблица 3.10 - Магнитные характеристики наночастиц Fe_3O_4 и высокопористых композиционных полимерных материалов с наночастицами

Концентрация наночастиц, мас. %	Удельная остаточная намагниченность, $(\text{A}\cdot\text{m}^2)/\text{кг}$	Удельная намагниченность в поле 1,6 МА/м, $(\text{A}\cdot\text{m}^2)/\text{кг}$	Коэрцитивная сила, А/м
наночастицы Fe_3O_4			
–	$14,6 \pm 0,2$	$76,2 \pm 0,5$	143 ± 5
высокопористые полимерные нанокомпозиты			
5	$1,1 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$	165 ± 5
10	$1,8 \pm 0,1$	$13,4 \pm 0,2$	149 ± 5
20	$3,5 \pm 0,1$	$16,5 \pm 0,2$	150 ± 5

Из полученных данных видно, что удельная остаточная намагниченность полученных в работе высокопористых полимерных композиционных материалов увеличивалась от 1,1 до 3,5 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, а удельная намагниченность в поле 1,6 МА/м – от 5,2 до 16,5 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ при увеличении концентрации наночастиц Fe_3O_4 от 5 до 20 мас.%. При этом коэрцитивная сила незначительно уменьшалась с ростом концентрации наночастиц от 165 до 150 А/м. Значение удельной намагниченности в поле 1,6 МА/м, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила порошка полученных наночастиц Fe_3O_4 размером 40 ± 5 нм согласуются с результатами авторов [166-170]. Величины коэрцитивной силы и форма петель гистерезиса показывают, что исследованные высокопористые полимерные нанокомпозиты являются слабыми магнитотвердыми материалами. Тем не менее, гистерезисные

свойства высокопористых полимерных композиционных материалов с наполнителем из магнитных наночастиц Fe_3O_4 указывают на возможность их сбора с помощью магнитов при их потенциальном использовании в качестве сорбентов нефтепродуктов.

3.4.8.1 Сорбционные свойства высокопористого полимерного композиционного материала с наночастицами оксидов железа

Были изучены сорбционные свойства полученных образцов высокопористых полимерных композиционных материалов при сорбции трансмиссионного масла и воды, рассчитаны сорбционные ёмкости и скорости сорбции в начальный период времени по вышеописанным в разделе 3.4.1 методикам. Размер пор в высокопористых композиционных материалах с разными концентрациями наночастиц Fe_3O_4 указан в Таблице 3.9.

На рисунке 3.51 представлены зависимости скорости сорбции трансмиссионного масла и бидистиллированной воды в начальный период времени от концентрации магнитных наночастиц Fe_3O_4 .

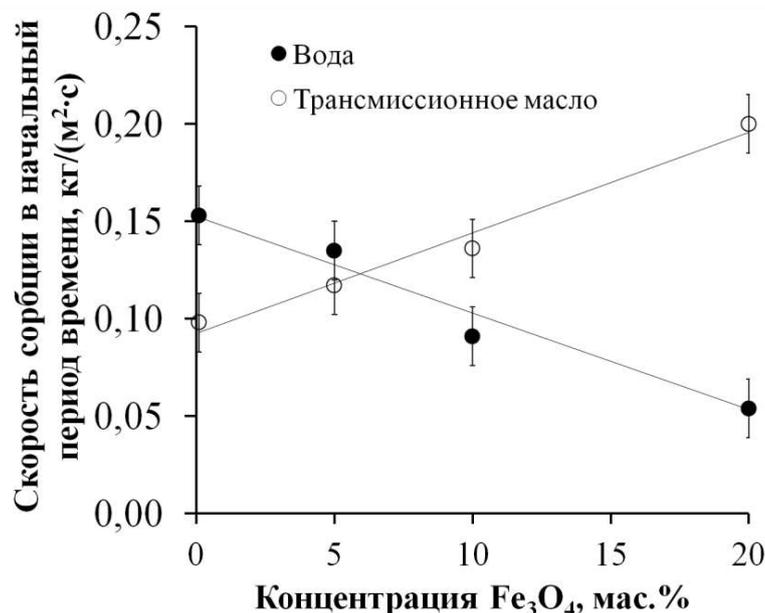


Рисунок 3.51 - Зависимость скорости сорбции воды и трансмиссионного масла в начальный период времени от концентрации магнитных наночастиц Fe_3O_4 в полимерном композиционном материале

Из полученных данных видно, что увеличение концентрации магнитных наночастиц до 20 мас.% приводило к линейному уменьшению скорости сорбции воды, увеличению скорости сорбции трансмиссионного масла в начальный период времени. При концентрации наночастиц магнетита <6 мас.% скорость сорбции трансмиссионного масла была меньше соответствующей скорости сорбции воды в начальный период времени. При более высоких концентрациях наночастиц скорость сорбции трансмиссионного масла превышала скорость сорбции воды. Размер пор в данных сорбентах (таблица 3.9) не превышал критический размер, приведенный в таблице 3.6. Это может свидетельствовать о большей эффективности композиционного материала с магнитными наночастицами по сравнению с исходным высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола при удалении тонких нефтяных пленок с поверхности воды.

Уменьшение скорости сорбции воды в начальный период времени и увеличение скорости сорбции трансмиссионного масла по сравнению с аналогичными показателями пористого сополимера стирола и дивинилбензола без наночастиц возможно из-за увеличения гидрофобности поверхности пор при повышении их шероховатости и уменьшении количества ПАВ на межфазной поверхности.. Span 80 имеет в своем составе полярные группы, поэтому поверхность пор материала, из которого не проводилось удаление ПАВ, менее гидрофобна, чем поверхность чистого сополимера стирола и дивинилбензола. Некоторое количество молекул Span 80 могло адсорбироваться на поверхности наночастиц Fe_3O_4 , которые оказывались в объеме стенок пор в процессе полимеризации и таким образом снижали количество Span 80 на поверхности пор, увеличивая гидрофобность материала. При этом уменьшение количества ПАВ на поверхности раздела фаз должно было приводить к увеличению диаметра капель дисперсной фазы и размера пор в полимерном материале за счет снижения устойчивости к коалесценции. Однако, по-видимому, часть наночастиц Fe_3O_4

адсорбировалась на границе раздела фаз, создав стабилизирующий слой и увеличив устойчивость к коалесценции обратных ВКЭ.

В таблице 3.11 представлены величины сорбционной емкости по трансмиссионному маслу и воде для полученных образцов композиционных материалов.

Таблица 3.11 - Сорбционная емкость по трансмиссионному маслу и воде образцами пористых композиционных материалов с различной концентрацией наночастиц Fe_3O_4

Концентрация наночастиц Fe_3O_4 , мас.%	Количество поглощённой воды, кг/кг	Количество поглощённого трансмиссионного масла, кг/кг
0	$26,2 \pm 1,0$	$29,2 \pm 1,0$
5	$22,6 \pm 1,0$	$25,2 \pm 1,0$
10	$23,4 \pm 1,0$	$27,3 \pm 1,0$
20	$24,2 \pm 1,0$	$27,2 \pm 1,0$

Из приведённых данных видно, что при увеличении концентрации наночастиц Fe_3O_4 количество поглощённого трансмиссионного масла и воды изменялось незначительно, что подтверждает схожесть структуры и размера пор высокопористых полимерных композиционных материалов, содержащих до 20 мас.% наночастиц Fe_3O_4 . Следовательно, можно сделать вывод об эффективности использования высокопористых полимерных композиционных материалов с магнитными наночастицами из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола в качестве сорбентов для очистки поверхности водных сред от нефтепродуктов.

3.5 Токсические свойства высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола для сорбции нефтепродуктов

При использовании синтетического полимерного материала в качестве сорбента нефтепродуктов с поверхности водных объектов необходимо, чтобы сорбент не только позволял удалять нефтепродукты, но и сам не оказывал токсического воздействия на обитателей водной среды. Необходимо отметить, что процесс промывки полученных образцов для удаления остаточного количества мономеров не проводились. Чтобы оценить возможное вымывание непрореагировавших мономеров в водную среду при сорбции нефтепродуктов, было исследовано токсическое влияние образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола на клетки водорослей *Scenedesmus quadricauda* и рачки *Daphnia magna*.

Об остром токсическом воздействии судили по ингибированию роста клеток водорослей и смертности дафний по методикам определения токсичности водных вытяжек [171, 172]. Вытяжку из образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола (100%) готовили, помещая образцы полимерных материалов, полученные из обратных ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,95, с концентрацией Span 80 10 об.%, с концентрацией дивинилбензола в дисперсионной среде 10 об.%, в питьевую воду (объемное соотношение пористого материала к воде 1:3) на 2 ч, и перемешивали с помощью горизонтального лабораторного шейкера. 50% вытяжка была получена после разбавления 100% вытяжки в два раза той же питьевой водой. Водоросли или дафнии пересаживали в 100% и 50% вытяжки и проводили контрольный тест в питьевой воде для сравнения. Сосуды с организмами, помещенными в вытяжки, выдерживали с чередованием светового периода и темноты 16:8 ч соответственно, при температуре 21 ± 3 °С. Количество клеток водорослей определяли через 72 ч путем подсчета с помощью оптического микроскопа в камере Горяева. Смертность дафний определяли после 96 ч воздействия. Критерием острой

токсичности являлась смертность 50% дафний или уменьшение на 50% количества клеток водорослей.

На рисунке 3.52 показана средняя смертность особей *Daphnia magna* после 96 ч воздействия вытяжки из образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола в сравнении с контрольным экспериментом.

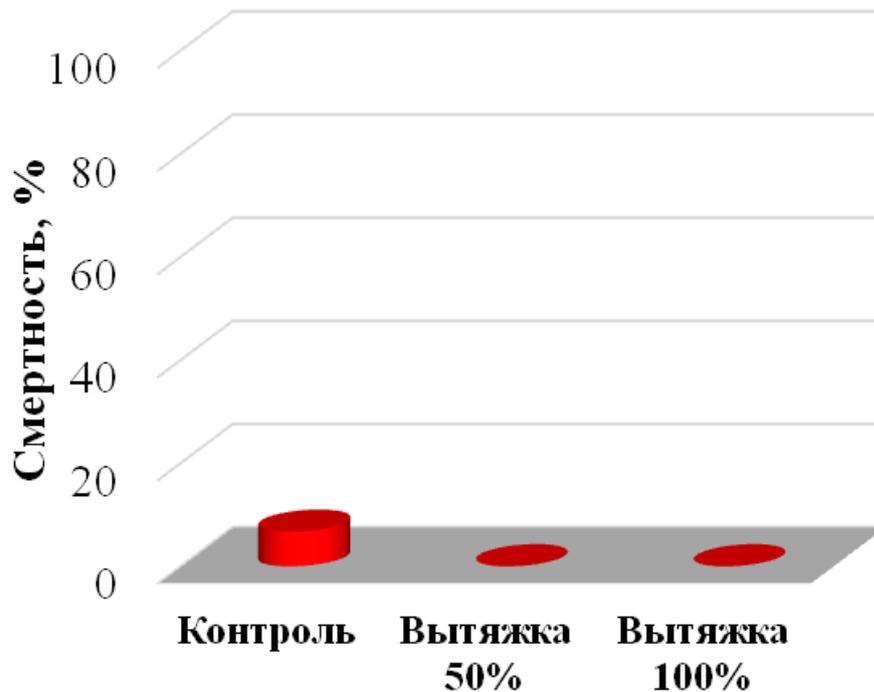


Рисунок 3.52 - Доля погибших особей *Daphnia magna* через 96 ч нахождения в вытяжке из образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола

Вытяжка не оказывала влияния на смертность *Daphnia magna*, что свидетельствует об отсутствии острого токсического воздействия на них вытяжки из образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола.

На рисунке 3.53 показано изменение числа клеток водорослей в 1 мл вытяжки из образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола через 72 ч в сравнении с контрольным экспериментом. Как видно из данного рисунка, во всех исследуемых средах наблюдался рост числа клеток водорослей *Scenedesmus quadricauda*, что также говорит об отсутствии острого токсического

воздействия на обитателей водной среды пористых полимерных материалов, полученных в работе.

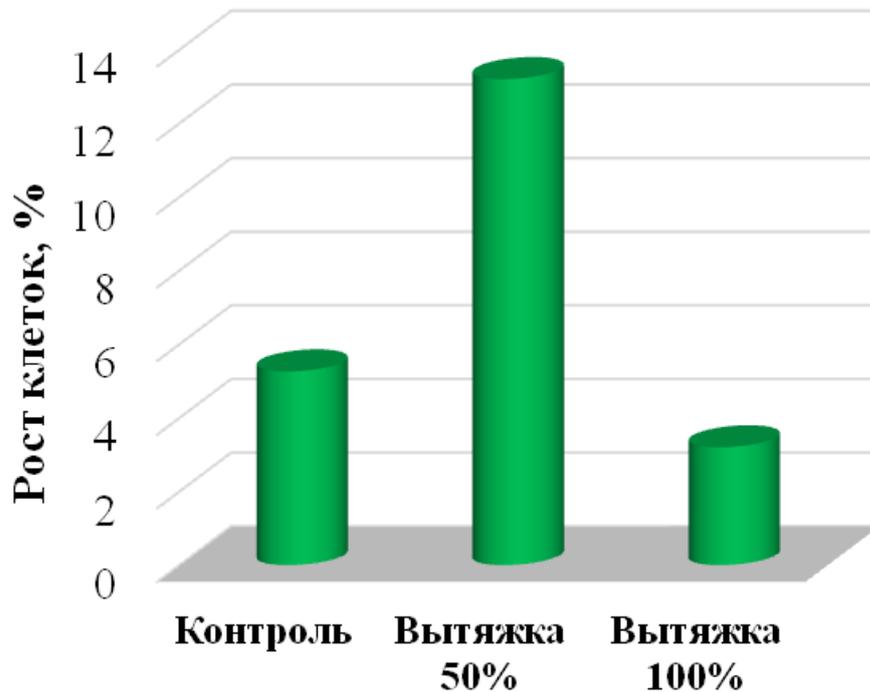


Рисунок 3.53 - Рост числа клеток *Scenedesmus quadricauda* после 72 ч воздействия вытяжки из образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола

Снижение роста числа клеток в 100% вытяжке по сравнению с 50% и контролем может говорить о частичном вымывании остаточных количеств мономера. Однако в реальных условиях разбавление превышает значение 50%, при котором острое токсическое воздействие отсутствовало.

Также была проведена проверка токсичности образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола после одного цикла сорбции трансмиссионного масла и его десорбции центрифугированием в течение 2 мин при 3000 об/мин. Ингибирование роста клеток водорослей не было обнаружено (рисунок 3.54).

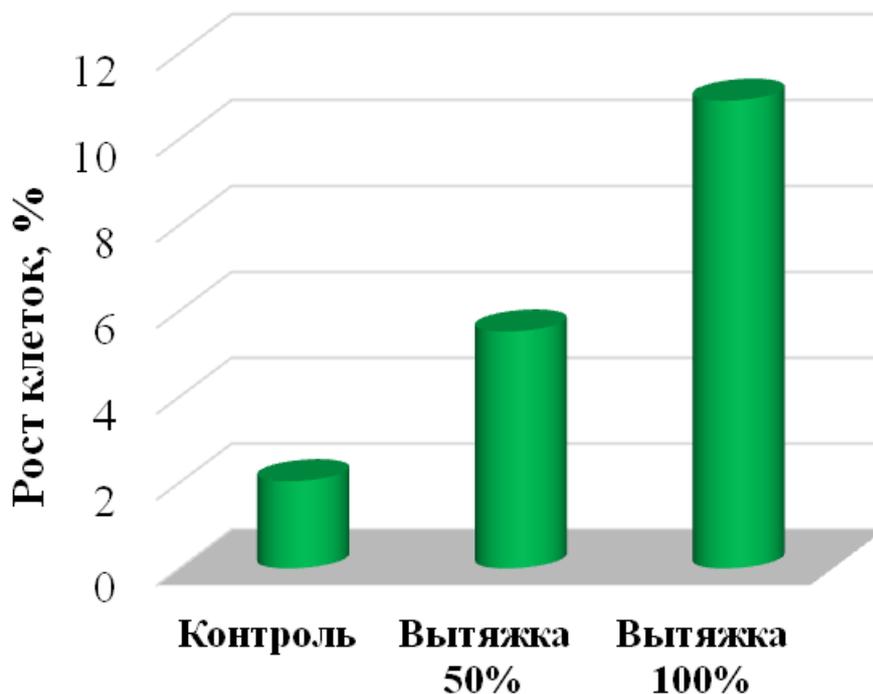


Рисунок 3.54 - Рост числа клеток *Scenedesmus quadricauda* после 72 ч воздействия вытяжки из образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола после десорбции трансмиссионного масла

Таким образом, образцы высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола не оказывали острого токсического воздействия на два вида типичных организмов, обитающих в водной среде (*Daphnia magna* и *Scenedesmus quadricauda*). Это подтверждает безопасность использования полученных в данной работе высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола в качестве сорбентов для удаления нефтепродуктов с поверхности воды.

Заключение

1. Разработан способ получения высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с контролируемым размером пор от 4 до 45 мкм при полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ. Установлена взаимосвязь между структурой, размером пор и устойчивостью исходных ВКЭ к коалесценции и остальдову созреванию.
2. Показано, что эмульсии с долей дисперсной фазы 0,75 со стиролом в качестве дисперсионной среды, стабилизированных Span 80 с концентрацией от 1,5 до 20 об.%, при 25 и 65 °С были устойчивы к коалесценции, но в них, несмотря на высокую долю дисперсной фазы, протекала обратная седиментация. ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,95 были устойчивы к коалесценции и обратной седиментации, заметное отслаивание водной фазы происходило только из эмульсий с концентрацией Span 80 ≤ 5 об.% при 65 °С.
3. Включение в состав дисперсионной среды дивинилбензола в концентрации от 0 до 100 об.% от содержания мономеров сопровождалось снижением устойчивости ВКЭ, более выраженным при низких концентрациях Span 80 и менее значимым при концентрации Span 80 от 10 до 20 об%. Однако наличие дивинилбензола необходимо для поперечной сшивки стирола, что придает материалу механическую прочность. Поэтому для получения высокопористых полимеров были использованы ВКЭ, содержащие в дисперсионной среде 90 об.% стирола и 10 об.% дивинилбензола.
4. Показано, что для увеличения устойчивости ВКЭ к остальдову созреванию следует использовать водорастворимый инициатор полимеризации персульфат аммония или добавлять в дисперсную фазу индифферентный электролит, например, NaCl в концентрации $\geq 0,02$ мас.%, в случае применения маслорастворимого инициатора пероксида бензоила.
5. Установлена корреляция размеров пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола с размерами капель дисперсной фазы в исходных ВКЭ, устойчивых к коалесценции и остальдову созреванию. Показано, что при увеличении концентрации Span 80 в ВКЭ или NaCl в дисперсной фазе диаметр вторичных отверстий линейно уменьшался со снижением среднего размера пор. При этом можно получать пористые сополимеры стирола и дивинилбензола с одинаковым средним диаметром пор и разным средним диаметром вторичных отверстий.

6. Определены критические размеры пор при использовании разработанных высокопористых сорбентов для извлечения нефтепродуктов разной вязкости. При размере пор меньше критического скорость сорбции нефтепродукта выше скорости сорбции воды и наоборот. Информация о критических размерах пор позволяет разрабатывать пористые полимерные материалы для селективной сорбции нефтепродуктов. Показано, что благодаря высокой гидрофобности поверхности разработанных сорбентов поглощенная ими вода вытесняется нефтепродуктами, что повышает их селективность при устранении тонких пленок нефтепродуктов.

7. Включение в состав обратных ВКЭ наночастиц Fe_3O_4 в концентрации до 20 мас.% от содержания мономеров сопровождалось увеличением устойчивости ВКЭ, снижением величины среднего диаметра капель дисперсной фазы обратных ВКЭ и среднего диаметра пор в полимерном композиционном наноматериале. При концентрации наночастиц магнетита ~5 мас.% скорость сорбции трансмиссионного масла была равна скорости сорбции воды. Схожесть структуры полученного композиционного материала с сополимером стирола и дивинилбензола, не содержащего наночастиц, и превышение скорости сорбции композитом нефтепродукта над скоростью сорбции воды при добавлении ≥ 5 мас.% наночастиц Fe_3O_4 свидетельствует об эффективности данного материала при удалении тонких нефтяных пленок с поверхности воды.

8. Исследования токсичности разработанных сорбентов по методикам ФР 1.39.2001.00283 и ФР 1.39.2007.03223 показало отсутствие острого токсического воздействия на *Daphnia magna* и *Scenedesmus quadricauda*, что подтверждает безопасность их использования в качестве сорбентов для удаления нефтепродуктов с поверхности воды.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Научные перспективы развития темы:

1. Определение влияния размера и концентрации магнитных наночастиц различного типа на устойчивость обратных ВКЭ для получения на их основе пористых полимерных нанокомпозитов.

2. Выявление взаимосвязи между размером и концентрацией магнитных наночастиц, концентрацией ПАВ и их способностью стабилизировать обратные ВКЭ, оставаясь на поверхности открытых пор после окончания процесса полимеризации дисперсионной среды эмульсий, что позволит получать полимерные функциональные нанокомпозиты.

Технологические перспективы развития темы:

1. Разработка новых функциональных композиционных наноматериалов с наночастицами на поверхности открытых пор для различных применений.

2. Разработка метода получения пористых полимерных нанокомпозитов определенной формы и размера для их использования в качестве сорбентов нефтепродуктов.

Список литературы

1. Barby D. Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids / D. Barby, Z. Haq // EP: 60138, Unilever PLC, Unilever NV. – 1982.
2. Silverstein M.S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers / M.S. Silverstein // Prog. Polym. Sci. – 2014. – V. 39(1). – P. 199-234.
3. Silverstein M.S. Emulsion-templated polymers: Contemporary contemplations / M.S. Silverstein // Polymer. – 2017. – V. 126. – P. 261-282.
4. Hu Y. Facile preparation of bioactive nanoparticle/poly (ϵ -caprolactone) hierarchical porous scaffolds via 3D printing of high internal phase Pickering emulsions / Y. Hu, J. Wang, X. Li, X. Hu, W. Zhou, X. Dong, C. Wang, Z. Yang, B.P. Binks // J. Colloid Interface Sci. – 2019. – V. 545. – P. 104-115.
5. Yadav A. Macroporous scaffolds of cross-linked Poly (ϵ -caprolactone) via high internal phase emulsion templating / A. Yadav, J. Pal, B. Nandan, R.K. Srivastava // Polymer. – 2019. – V. 176. – P. 66-73.
6. Koler A. Poly (4-vinylpyridine) polyHIPEs as catalysts for cycloaddition click reaction / A. Koler, M. Paljevac, N. Cmager, J. Iskra, M. Kolar, P. Krajnc // Polymer. – 2017. – V. 126. – P. 402-407.
7. Ye Y. One-pot synthesis of porous monolith-supported gold nanoparticles as an effective recyclable catalyst/ Y. Ye, M. Jin, D. Wan // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3(25). – P. 13519-13525.
8. Desforges A. Generation of palladium nanoparticles within macrocellular polymeric supports: application to heterogeneous catalysis of the Suzuki–Miyaura coupling reaction / A. Desforges, R. Backov, H. Deleuze, O. Mondain-Monval // Adv. Funct. Mater. – 2005. – V. 15(10). – P. 1689-1695.
9. Nunes-Pereira J. Polymer composites and blends for battery separators: state of the art, challenges and future trends / J. Nunes-Pereira, C.M. Costa, S. Lanceros-Méndez // J. Power Sources. – 2015. – V. 281. – P. 378-398.

10. Moghbeli M.R. Nanosilica reinforced ion-exchange polyHIPE type membrane for removal of nickel ions: Preparation, characterization and adsorption studies / M.R. Moghbeli, A. Khajeh, M. Alikhani // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 309. – P. 552-562.
11. Zhu Y. Rapid enrichment of rare-earth metals by carboxymethyl cellulose-based open-cellular hydrogel adsorbent from HIPEs template / Y. Zhu, W. Wang, Y. Zheng, F. Wang, A. Wang // *Carbohydr. Polym.* – 2016. – V. 140. – P. 51-58.
12. Lu T. Magnetic chitosan-based adsorbent prepared via Pickering high internal phase emulsion for high-efficient removal of antibiotics / T. Lu, Y. Zhu, Y. Qi, W. Wang, A. Wang // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2018. – V. 106. – P. 870-877.
13. Zhang N. Superhydrophobic P (St-DVB) foam prepared by the high internal phase emulsion technique for oil spill recovery / N. Zhang, S. Zhong, X. Zhou, W. Jiang, T. Wang, J. Fu // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 298. – P. 117-124.
14. Ma L. Facile fabrication of hierarchical porous resins via high internal phase emulsion and polymeric porogen / L. Ma, X. Luo, N. Cai, Y. Xue, S. Zhu, Z. Fu, F. Yu // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V. 305. – P. 186-193.
15. Gui H. Microphase-separated, hierarchical macroporous polyurethane from a nonaqueous emulsion-templated reactive block copolymer / H. Gui, G. Guan, T. Zhang, Q. Guo // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 365. – P. 369-377.
16. Althubeiti K.M. Efficient preparation of macroporous poly(methyl methacrylate) materials from high internal phase emulsion templates / K.M. Althubeiti, T.S. Horozov // *Reactive and Functional Polymers.* – 2019. – V. 142. – P. 207-212.
17. Cameron N.R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers / N.R. Cameron // *Polymer.* – 2005. – V. 46(5). – P. 1439-1449.
18. Xiao C. Synthesis of emulsion-templated macroporous materials via Diels-Alder polymerization / C. Xiao, Y. Zhu, J. Chen, S. Zhang // *Polymer.* – 2017. – V. 110. – P. 74-79.

19. Schramm L.L. Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications / L.L. Schramm. – John Wiley & Sons. – 2006. – 447 pp. – ISBN 3-527-30743-5.
20. Шерман Ф. Эмульсии / Ф. Шерман // Пер. с англ., под ред. Абрамзона А.А. Л.: Химия. – 1972. – 448 с.
21. Taylor P. Ostwald ripening in emulsions: estimation of solution thermodynamics of the disperse phase / P. Taylor // Adv. Colloid Interface Sci. – 2003. – V. 106. – P. 261–285.
22. Jiao J. Ostwald ripening of water-in-hydrocarbon emulsions / J. Jiao, D.J. Burgess // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – V. 264(2). – P. 509-516.
23. Kizling J. On the formation and stability of high internal phase O/W emulsions / J. Kizling, B. Kronberg, J.C. Eriksson // Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 123. – P. 295-302.
24. Cameron N.R. High internal phase emulsions (HIPEs) — Structure, properties and use in polymer preparation / N.R. Cameron, D.C. Sherrington // Biopolymers liquid crystalline polymers phase emulsion. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1996. – P. 163-214.
25. Foudazi R. Physical chemistry of highly concentrated emulsions / R. Foudazi, S. Qavi, I. Masalova, A.Y. Malkin // Adv. Colloid Interface Sci. – 2015. – V. 220. – P. 78-91.
26. Бабак В.Г. Высококцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость / В.Г. Бабак // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, №. 8. – С. 729-756.
27. Teixeira P.I.C. Energy and tension of films and Plateau borders in a foam / P.I.C. Teixeira, M.A. Fortes // Colloids Surf., A. – 2007. – V. 309(1-3). – P. 3-6.
28. Lissant K.J. A study of medium and high internal phase ratio water/polymer emulsions / K.J. Lissant, K.G. Mayhan // J. Colloid Interface Sci. – 1973. – V. 42(1). – P. 201-208.

29. Lissant K. Emulsions and emulsion technology / K. Lissant. – CRC Press, New York. – 1974. – 544 p.
30. Princen H.M. Highly concentrated emulsions. I. Cylindrical systems / H.M. Princen // *J. Colloid Interface Sci.* – 1979. – V. 71(1). – P. 55-66.
31. Princen H.M. Geometry of clusters of strongly coagulated fluid drops and the occurrence of collapsed plateau borders / H.M. Princen // *Colloids Surf.* – 1984. – V. 9(1). – P. 47-66.
32. Ross S. On the morphology of bubble clusters and polyhedral foams / S. Ross, H.F. Prest // *Colloids Surf.* – 1986. – V. 21. – P. 179-192.
33. Weaire D. A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces / D. Weaire, R. Phelan // *Philos. Mag. Lett.* – 1994. – V. 69(2). – P. 107-110.
34. Foudazi R. The role of interdroplet interaction in the physics of highly concentrated emulsions / R. Foudazi, I. Masalova, A.Y. Malkin // *Colloid J.* – 2010. – V. 72(1). – P. 74-92.
35. Kunieda H. The formation of gel-emulsions in a water/nonionic surfactant/oil system / H. Kunieda, C. Solans, N. Shida, J.L. Parra // *Colloids and surfaces.* – 1987. – V. 24(2-3). – P. 225-237.
36. Esquena J. Highly concentrated W/O emulsions prepared by the PIT method as templates for solid foams / J. Esquena, G.S.R.R. Sankar, C. Solans // *Langmuir.* – 2003. – V. 19(7). – P. 2983-2988.
37. Shinoda K. The correlation between the dissolution state of nonionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant / K. Shinoda // *J. Colloid Interface Sci.* – 1967. – V. 24(1). – P. 4-9.
38. Pons R. Novel preparation methods for highly concentrated water-in-oil emulsions / R. Pons, I. Carrera, P. Erra, H. Kunieda, C. Solans // *Colloids Surf., A* – 1994. – V. 91. – P. 259-266.

39. Babak V.G. Highly concentrated emulsions: physicochemical principles of formulation / V.G. Babak, M.J. Stébé // *J. Dispersion Sci. Technol.* – 2002. – V. 23(1-3). – P. 1-22.
40. Dunstan T.S. High internal phase emulsions: Catastrophic phase inversion, stability, and triggered destabilization / T.S. Dunstan, P.D.I. Fletcher, S. Mashinchi // *Langmuir.* – 2012. – V. 28(1). – P. 339-349.
41. Li Z. Preparation of high internal water-phase double emulsions stabilized by a single anionic surfactant for fabricating interconnecting porous polymer microspheres / Z. Li, H. Liu, L. Zeng, H. Liu, S. Yang, Y. Wang // *Langmuir.* – 2014. – V. 30(41). – P. 12154-12163.
42. Salager J.L. Using emulsion inversion in industrial processes / J.L. Salager, A. Forgiarini, L. Marquez, A. Pena, A. Pizzino, M.P. Rodriguez, M. Rondon-Gonzalez // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 108. – P. 259-272.
43. Zambrano N. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 1. Effect of the water-to-oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier / N. Zambrano, E. Tyrode, I. Mira, L. Marquez, M.P. Rodríguez, J.L. Salager // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42(1). – P. 50-56.
44. Capdevila M. Preparation of Span 80/oil/water highly concentrated emulsions: Influence of composition and formation variables and scale-up / M. Capdevila, A. Maestro, M. Porras, J.M. Gutiérrez // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 345(1). – P. 27-33.
45. Tan C. Sonochemically synthesized ultrastable high internal phase emulsions via a permanent interfacial layer / C. Tan, M.C. Lee, S. Pajoumshariati, A. Abbaspourrad // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2018. – V. 6(11). – P. 14374-14382.
46. Tan C. Facile synthesis of sustainable high internal phase emulsions by a universal and controllable route / C. Tan, M.C. Lee, A. Abbaspourrad // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2018. – V. 6(12). – P. 16657-16664.

47. Yurtov E.V. Kinetics of phase-separation of extracting emulsions / E.V. Yurtov, M.Y. Koroleva // *Colloid J.* – 1994. – V. 56(4). – P. 515-518.
48. Королева М.Ю. Оствальдово созревание в макро- и наноэмульсиях / М.Ю. Королева, Е.В. Юртов // *Успехи химии.* – 2021. – Т. 90, №. 3. – С. 293-323.
49. Chen H.H. Correlation between the stability of concentrated emulsions and the interfacial free energy between the two phases / H.H. Chen, E. Ruckenstein // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – V. 138(2). – P. 473-479.
50. Chen H.H. Effect of the nature of the hydrophobic oil phase and surfactant in the formation of concentrated emulsions / H.H. Chen, E. Ruckenstein // *J. Colloid Interface Sci.* – 1991. – V. 145(1). – P. 260-269.
51. Zhang T. Emulsion templating: porous polymers and beyond / T. Zhang, R.A. Sanguramath, S. Israel, M.S. Silverstein // *Macromolecules.* – 2019. – V. 52(15). – P. 5445-5479.
52. Williams J.M. Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions / J.M. Williams, A.J. Gray, M.H. Wilkerson // *Langmuir.* – 1990. – V. 6(2). – P. 437-444.
53. Williams J.M. High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality / J.M. Williams // *Langmuir.* – 1991. – V. 7(7). – P. 1370-1377.
54. Williams J.M. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene / J.M. Williams, D.A. Wroblewski // *Langmuir.* – 1988. – V. 4(3). – P. 656-662.
55. Teo N. Open cell aerogel foams via emulsion templating / N. Teo, S.C. Jana // *Langmuir.* – 2017. – V. 33(44). – P. 12729-12738.
56. He H. Porous polymers prepared via high internal phase emulsion polymerization for reversible CO₂ capture / H. He, W. Li, M. Lamson, M. Zhong, D. Konkolewicz, C.M. Hui, K. Yaccato, T. Rappold, G. Sugar, N.E. David, K. Damodaran,

- S. Natesakhawat, H. Nulwala, K. Matyjaszewski // *Polymer*. – 2014. – V. 55(1). – P. 385-394.
57. Wong L.L.C. Hierarchical polymerized high internal phase emulsions synthesized from surfactant-stabilized emulsion templates / L.L.C. Wong, P.M. Baiz Villafranca, A. Menner, A. Bismarck // *Langmuir*. – 2013. – V. 29(20). – P. 5952-5961.
58. Azhar U. A cationic fluorosurfactant for fabrication of high-performance fluoropolymer foams with controllable morphology / U. Azhar, C. Huyan, X. Wan, A. Xu, H. Li, B. Geng, S. Zhang // *Mater. Des.* – 2017. – V. 124. – P. 194-202.
59. Tian T. Alignment of nematic liquid crystals decorated with gemini surfactants and interaction of proteins with gemini surfactants at fluid interfaces / T. Tian, Q. Kang, T. Wang, J. Xiao, L. Yu // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – V. 518. – P. 111-121.
60. Zhao Y. Distinctive performance of gemini surfactant in the preparation of hierarchically porous carbons via high-internal-phase emulsion template / Y. Zhao, Z. Zhao, J. Zhang, M. Wei, L. Xiao, L. Hou // *Langmuir*. – 2018. – V. 34(40). – P. 12100-12108.
61. Rohm K. Poly (HIPE) morphology, crosslink density, and mechanical properties influenced by surfactant concentration and composition / K. Rohm, I. Manas-Zloczower, D. Feke // *Colloids Surf., A*. – 2019. – V. 583. – P. 123913.
62. Roucher A. Investigation of mixed ionic/nonionic building blocks for the dual templating of macro-mesoporous silica / A. Roucher, M. Emo, F. Vibert, M.J. Stébé, V. Schmitt, F. Jonas, R. Backov, J.L. Blin // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – V. 533. – P. 385-400.
63. Mezzenga R. Equilibrium and non-equilibrium structures in complex food systems / R. Mezzenga // *Food Hydrocolloids*. – 2007. – V. 21(5-6). – P. 674-682.
64. Liu W. Stability, rheology, and β -carotene bioaccessibility of high internal phase emulsion gels / W. Liu, H. Gao, D.J. McClements, L. Zhou, J. Wu, L. Zou // *Food hydrocolloids*. – 2019. – V. 88. – P. 210-217.

65. Xiong W. Ovalbumin-carboxymethylcellulose complex coacervates stabilized high internal phase emulsions: Comparison of the effects of pH and polysaccharide charge density / W. Xiong, Q. Deng, J. Li, B. Li, Q. Zhong // *Food Hydrocolloids*. – 2020. – V. 98. – P. 105282.
66. Zhao Q. High internal phase water-in-oil emulsions stabilized by food-grade starch / Q. Zhao, L. Jiang, Z. Lian, E. Khoshdel, S. Schumm, J. Huang, Q. Zhang // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – V. 534. – P. 542-548.
67. Kunieda H. The structure of gel-emulsions in a water/nonionic surfactant/oil system / H. Kunieda, D.F. Evans, C. Solans, M. Yoshida // *Colloids Surface*. – 1990. – V. 47. – P. 35-43.
68. Pons R. Structural studies on gel emulsions / R. Pons, J.C. Ravey, S. Sauvage, M.J. Stebe, P. Erra, C. Solans // *Colloids Surf., A*. – 1993. – V. 76. – P. 171-177.
69. Koroleva M.Y. Effect of ionic strength of dispersed phase on Ostwald ripening in water-in-oil emulsions / M.Y. Koroleva, E.V. Yurtov // *Colloid J.* – 2003. – V. 65(1). – P. 40-43.
70. Kunieda H. The stability of gel—emulsions in a water/nonionic surfactant/oil system / H. Kunieda, N. Yano, C. Solans // *Colloids Surface*. – 1989. – V. 36(3). – P. 313-322.
71. Aronson M.P. Highly concentrated water-in-oil emulsions: Influence of electrolyte on their properties and stability / M.P. Aronson, M.F. Petko // *J. Colloid Interface Sci.* – 1993. – V. 159(1). – P. 134-149.
72. Barbetta A. Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Span 80 as surfactant / A. Barbetta, N.R. Cameron // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37(9). – P. 3188-3201.
73. Zhu Y. Preparation of porous adsorbent via Pickering emulsion template for water treatment: A review / Y. Zhu, W. Wang, H. Yu, A. Wang // *J. Environ. Sci.* – 2020. – V. 88. – P. 217-236.

74. Chevalier Y. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions / Y. Chevalier, M.A. Bolzinger // *Colloids Surf., A*. – 2013. – V. 439. – P. 23-34.
75. Barbara I. Preparation of porous polyurethanes by emulsion-templated step growth polymerization / I. Barbara, M.A. Dourges, H. Deleuze // *Polymer*. – 2017. – V. 132. – P. 243-251.
76. Tavernier I. Food-grade particles for emulsion stabilization / I. Tavernier, W. Wijaya, P. Van der Meeren, K. Dewettinck, A.R. Patel // *Trends Food Sci. Tech.* – 2016. – V. 50. – P. 159-174.
77. Nushtaeva A.V. Investigation of model emulsion films stabilized by solid particles: thickness of films, their stability, and interfacial tension / A.V. Nushtaeva, P.M. Kruglyakov // *Colloid J.* – 2004. – V. 66(4). – P. 456-465.
78. Kruglyakov P.M. About mechanism of foam stabilization by solid particles / P.M. Kruglyakov, S.I. Elaneva, N.G. Vilкова // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 165(2). – P. 108-116.
79. Быданов Д.А. Эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами SiO_2 и Fe_3O_4 : дис... канд. хим. наук : 02.00.11 / Быданов Дмитрий Александрович : науч. рук. М.Ю. Королёва ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2019. – 176 с.
80. Menner A. High internal phase emulsion templates solely stabilised by functionalised titania nanoparticles / A. Menner, V. Ikem, M. Salgueiro, M.S. Shaffer, A. Bismarck // *Chemical Commun.* – 2007. – V. 41. – P. 4274-4276.
81. Menner A. Particle-stabilized surfactant-free medium internal phase emulsions as templates for porous nanocomposite materials: poly-pickering-foams / A. Menner, R. Verdejo, M. Shaffer, A. Bismarck // *Langmuir*. – 2007. – V. 23(5). – P. 2398-2403.
82. Ikem V.O. High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles / V.O. Ikem, A. Menner, A. Bismarck // *Angewandte Chemie*. – 2008. – V. 120(43). – P. 8401-8403.

83. Chen Y. High internal phase emulsion gels (HIPE-gels) from polymer dispersions reinforced with quadruple hydrogen bond functionality / Y. Chen, N. Ballard, F. Gayet, S.A. Bon // *Chemical Commun.* – 2012. – V. 48(8). – P. 1117-1119.
84. Ikem V.O. High-porosity macroporous polymers synthesized from titania-particle-stabilized medium and high internal phase emulsions / V.O. Ikem, A. Menner, A. Bismarck // *Langmuir.* – 2010. – V. 26(11). – P. 8836-8841.
85. Zou S. Synergistic stabilization and tunable structures of Pickering high internal phase emulsions by nanoparticles and surfactants / S. Zou, Y. Yang, H. Liu, C. Wang // *Colloids Surf., A.* – 2013. – V. 436. – P. 1-9.
86. Zhang S. PMMA based foams made via surfactant-free high internal phase emulsion templates / S. Zhang, J. Chen // *Chemical commun.* – 2009. – V. 16. – P. 2217-2219.
87. Zhu Y. Vinyl ester oligomer crosslinked porous polymers prepared via surfactant-free high internal phase emulsions / Y. Zhu, Y. Hua, S. Zhang, J. Chen, C.P. Hu // *J. Nanomater.* – 2012. – V. 2012. P. 307496.
88. Zhu Y. Hydrophilic porous polymers based on high internal phase emulsions solely stabilized by poly (urethane urea) nanoparticles / Y. Zhu, S. Zhang, Y. Hua, J. Chen, C.P. Hu // *Polymer.* – 2010. – V. 51(16). – P. 3612-3617.
89. Li Z. Macroporous polymer from core-shell particle-stabilized Pickering emulsions / Z. Li, T. Ngai // *Langmuir.* – 2010. – V. 26(7). – P. 5088-5092.
90. Paine A.J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly (N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions / A.J. Paine, W. Luymes, J. McNulty // *Macromolecules.* – 1990. – V. 23(12). – P. 3104-3109.
91. Ober C.K. The effect of temperature and initiator levels on the dispersion polymerization of polystyrene / C.K. Ober, M.L. Hair // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 1987. – V. 25(5). – P. 1395-1407.
92. Shragin D.I. Novel approach to synthesis of monodisperse polymeric microspheres: heterophase polymerization of styrene and methyl methacrylate in presence of water-

insoluble functional PDMSs / D.I. Shragin, I.A. Gritskova, V.V. Kopylov, E.V. Milushkova, L.A. Zlydneva, S.M. Levachev // *Silicon*. – 2015. – V. 7(2). – P. 217-227.

93. Сиваев А.А. Дисперсионная полимеризация стирола и глицидилметакрилата в среде спирт/вода при регулировании температуры на начальной стадии процесса / А.А. Сиваев, А.Д. Лукашевич, А.В. Бахтина, Н.А. Лобанова, С.М. Левачев, С.А. Гусев, К.О. Сочилина, Н.И. Прокопов, И.А. Грицкова // *Пластические массы*. – 2017, №. 7-8. – С. 7-13.

94. Menner A. New evidence for the mechanism of the pore formation in polymerising high internal phase emulsions or why polyHIPEs have an interconnected pore network structure / A. Menner, A. Bismarck // *Macromol. Symp.* – 2006. – V. 242. – P. 19-24.

95. Gurevitch I. Polymerized pickering HIPEs: effects of synthesis parameters on porous structure / I. Gurevitch, M.S. Silverstein // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2010. – V. 48(7). – P. 1516-1525.

96. Zhang T. Closed-cell and open-cell porous polymers from ionomer-stabilized high internal phase emulsions / T. Zhang, Z. Xu, Q. Guo // *Polymer chemistry*. – 2016. – V. 7(48). – P. 7469-7476.

97. Yang Y. Lignin-based Pickering HIPEs for macroporous foams and their enhanced adsorption of copper (II) ions / Y. Yang, Z. Wei, C. Wang, Z. Tong // *Chemical Commun.* – 2013. – V. 49(64). – P. 7144-7146.

98. Ikem V.O. Highly permeable macroporous polymers synthesized from Pickering medium and high internal phase emulsion templates / V.O. Ikem, A. Menner, T.S. Horozov, A. Bismarck // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22(32). – P. 3588-3592.

99. Wong L.L.C. Macroporous polymers with hierarchical pore structure from emulsion templates stabilised by both particles and surfactants / L.L.C. Wong, V.O. Ikem, A. Menner, A. Bismarck // *Macromol. Rapid Commun.* – 2011. – V. 32(19). – P. 1563-1568.

100. Yin D. Antagonistic effect of particles and surfactant on pore structure of macroporous materials based on high internal phase emulsion / D. Yin, Y. Guan, B. Li, B. Zhang // *Colloids Surf., A*. – 2016. – V. 506. – P. 550-556.
101. Cameron N.R. The influence of porogen type on the porosity, surface area and morphology of poly (divinylbenzene) PolyHIPE foams / N.R. Cameron, A. Barbetta // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10(11). – P. 2466-2471.
102. Perrier S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization – A User Guide / S. Perrier // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50(19). – P. 7433-7447.
103. Streifel B.C. Porosity control in high internal phase emulsion templated polyelectrolytes via ionic crosslinking / B.C. Streifel, J.F. Parker, S.L. Giles, S.J. Williams, J.H. Duncan, J.H. Wynne // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2016. – V. 54(16). – P. 2486-2492.
104. Lamson M. Synthesis of degradable polyHIPEs by AGET ATRP / M. Lamson, Y. Epshtein-Assor, M.S. Silverstein, K. Matyjaszewski // *Polymer*. – 2013. – V. 54(17). – P. 4480-4485.
105. Grosse M.T. Preparation of microcellular polysiloxane monoliths / M.T. Grosse, M. Lamotte, M. Birot, H. Deleuze // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2008. – V. 46(1). – P. 21-32.
106. Xiao C. Synthesis of Emulsion-templated Porous Polycaprolactone / C. Xiao, S. Zhang, J. Chen // *MATEC Web of Conferences*. – EDP Sciences, 2016. – V. 67. – P. 06108.
107. Deleuze H. Preparation and functionalisation of emulsion-derived microcellular polymeric foams (polyHIPEs) by ring-opening metathesis polymerisation (ROMP) / H. Deleuze, R. Faivre, V. Herroquez // *Chemical Commun.* – 2002. – V. 23. – P. 2822-2823.
108. Robinson J.L. Achieving interconnected pore architecture in injectable polyHIPEs for bone tissue engineering / J.L. Robinson, R.S. Moglia, M.C. Stuebben,

- M.A. McEnery, E. Cosgriff-Hernandez // *Tissue Eng. Pt A.* – 2014. – V. 20(5-6). – P. 1103-1112.
109. Jiang Q. Robust macroporous polymers: Using polyurethane diacrylate as property defining crosslinker / Q. Jiang, A. Menner, A. Bismarck // *Polymer.* – 2016. – V. 97. – P. 598-603.
110. Bejarano A.C. Oil spills and their impacts on sand beach invertebrate communities: A literature review / A.C. Bejarano, J. Michel // *Environ. Pollut.* – 2016. – V. 218. – P. 709-722.
111. Cohen M.A. Water Pollution from Oil Spills / M.A. Cohen. – *Encyclopedia of Energy, Natural Resource, and Environmental Economics.* 1st ed. Elsevier Inc. – 2013. – 121-126 pp. – ISBN: 9780123750679.
112. Maryutina T.A. Countercurrent Chromatography in Elemental Analysis: From Oil to High-Purity Substances / T.A. Maryutina, P.S. Fedotov // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2019. – V. 74(3). – P. 239-247.
113. Fingas M. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions / M. Fingas, B. Fieldhouse // *Marine pollution bulletin.* – 2003. – V. 47(9-12). – P. 369-396.
114. Kolotova D.S. Rheology of water-in-crude oil emulsions: Influence of concentration and temperature / D.S. Kolotova, Y.A. Kuchina, L.A. Petrova, N.G. Voron'ko, S.R. Derkach // *Colloids and Interfaces.* – 2018. – V. 2(4). – P. 64.
115. Kolotova D. Droplet crystallization in water-in-crude oil emulsions: influence of salinity and droplet size / D. Kolotova, K. Brichka, G. Simonsen, S.C. Simon, S. Derkach, K.G. Paso, J. Sjöblom // *Energy & Fuels.* – 2017. – V. 31(7). – P. 7673-7681.
116. Fingas M. Oil spill science and technology / M. Fingas. – Gulf professional publishing. – 2016. – 1078 pp. – ISBN: 9780128110966.
117. Альхименко А.И. Аварийные разливы нефти в море и борьба с ними / А.И. Альхименко. – СПб: ООО «Издательство ОМПресс». – 2004. – 232 с.

118. Manivel R. Boat type oil recovery skimmer / R. Manivel, R. Sivakumar // *Mater. Today*. – 2020. – V. 21. – P. 470-473.
119. Bullock R.J. In-situ burning with chemical herders for Arctic oil spill response: Meta-analysis and review / R.J. Bullock, R.A. Perkins, S. Aggarwal // *Sci. Total Environ.* – 2019. – V. 675. – P. 705-716.
120. Delaune R.D. Effectiveness of “Nochar” solidifier polymer in removing oil from open water in coastal wetlands / R.D. Delaune, C.W. Lindau, A. Jugsujinda // *Spill Sci. Technol. Bull.* – 1999. – V. 5(5-6). – P. 357-359.
121. Brakstad O.G. Biodegradation of dispersed Macondo oil in seawater at low temperature and different oil droplet sizes / O.G. Brakstad, T. Nordtug, M. Throne-Holst // *Mar. Pollut. Bull.* – 2015. – V. 93(1-2). – P. 144-152.
122. Hamdan L.J. Effects of COREXIT® EC9500A on bacteria from a beach oiled by the Deepwater Horizon spill / L.J. Hamdan, P.A. Fulmer // *Aquat. Microb. Ecol.* – 2011. – V. 63(2). – P. 101-109.
123. Ron E.Z. Enhanced bioremediation of oil spills in the sea / E.Z. Ron, E. Rosenberg // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 2014. – V. 27. – P. 191-194.
124. Teas C. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up / C. Teas, S. Kalligeros, F. Zanikos, S. Stournas, E. Lois, G. Anastopoulos // *Desalination*. – 2001. – V. 140(3). – P. 259-264.
125. Каменщиков Ф.А. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований. – 2006. – 528 с.
126. ASTM F726-2012 Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents. – U.S.: ASTM International. – 2012. – 6 pp.
127. ГОСТ 33627-2015 Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 01.04.2017 / Федеральное агентство по техническому

регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – М.: Стандартинформ, 2016. – 15 с.

128. Кашеева П.Б. Создание новых функциональных материалов для очистки водных сред от нефти и нефтепродуктов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 03.02.08 / Кашеева Полина Борисовна. – М., Рос. гос. ун-т нефти и газа им. ИМ Губкина, 2015. – 107 с.

129. Smith G.N. Surfactants with colloids: Adsorption or absorption? / G.N. Smith, I. Grillo, S.E. Rogers, J. Eastoe // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 449. – P. 205-214.

130. Faust S.D. Adsorption processes for water treatment / S.D. Faust, O.M. Aly // Elsevier. – 2013. – 508 pp. – ISBN: 9781483162638.

131. Annunciado T.R. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills / T.R. Annunciado, T.H.D. Sydenstricker, S.C. Amico // *Mar. Pollut. Bull.* – 2005. – V. 50(11). – P. 1340-1346.

132. Wahi R. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview / R. Wahi, L.A. Chuah, T.S.Y. Choong, Z. Ngaini, M.M. Nourouzi // *Sep. Purif. Technol.* – 2013. – V. 113. – P. 51-63.

133. Weber Jr W.J. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport / W.J. Weber Jr, P.M. McGinley, L.E. Katz // *Water research.* – 1991. – V. 25(5). – P. 499-528.

134. Gui X. Magnetic and highly recyclable macroporous carbon nanotubes for spilled oil sorption and separation / X. Gui, Z. Zeng, Z. Lin, Q. Gan, R. Xiang, Y. Zhu, A. Cao, Z. Tang // *ACS Appl. Mater. Inter.* – 2013. – V. 5(12). – P. 5845-5850.

135. Adebajo M.O. Porous materials for oil spill cleanup : A Review of Synthesis / M.O. Adebajo, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, O. Carmody, S. Kokot // *J. Porous Mater.* – 2003. – V. 10(3). – P. 159-170.

136. Bhardwaj N. A review on sorbent devices for oil-spill control / N. Bhardwaj, A.N. Bhaskarwar // *Environ. Pollut.* – 2018. – V. 243. – P. 1758-1771.

137. Toyoda M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite: New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution / M. Toyoda, M. Inagaki // *Carbon*. – 2000. – V. 38(2). – P. 199-210.
138. Abdelrasoul A. Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites / A. Abdelrasoul, H. Zhang, C.H. Cheng, H. Doan // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – V. 242. – P. 294-348.
139. Choi H.M. Natural sorbents in oil spill cleanup / H.M. Choi, R.M. Cloud // *Environ. Sci. Technol.* – 1992. – V. 26(4). – P. 772-776.
140. Singh V. Crude oil sorption by raw cotton / V. Singh, R.J. Kendall, K. Hake, S. Ramkumar // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V. 52(18). – P. 6277-6281.
141. Singh V. Novel natural sorbent for oil spill cleanup / V. Singh, S. Jinka, K. Hake, S. Parameswaran, R.J. Kendall, S. Ramkumar // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V. 53(30). – P. 11954-11961.
142. Fonseca M. Susceptibility of seagrass to oil spills: A case study with eelgrass, *Zostera marina* in San Francisco Bay, USA / M. Fonseca, G.A. Piniak, N. Cosentino-Manning // *Mar. Pollut. Bull.* – 2017. – V. 115(1-2). – P. 29-38.
143. Angelova D. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks / D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova, L. Minchev // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 172(1). – P. 306-311.
144. Pinto J. Surface modification of polymeric foams for oil spills remediation / J. Pinto, A. Athanassiou, D. Fragouli // *J. Environ. Manage.* – 2018. – V. 206. – P. 872-889.
145. Saleem J. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review / J. Saleem, M.A. Riaz, M.K. Gordon // *J. Hazard. Mater.* – 2018. – V. 341. – P. 424-437.
146. Рынок сорбентов и фильтров в России. Анализ цен и характеристик по состоянию на 2010 год [Электронный ресурс]. – HCMG IEW & EPA INC, USA, New York. – 2010. – Режим доступа:

<https://www.nanonewsnet.ru/articles/2011/rynok-sorbentov-filtrov-v-rossii-analiz-tsenkharakteristik-po-sostoyaniyu-na-2010-god> (Дата обращения: 01.02.2021).

147. Артюх Е.А. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти / Е.А. Артюх, А.С. Мазур, Т.В. Украинцева, Л.В. Костюк // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – №. 26. – С. 58-66.

148. Обзор рынка сорбентов (поглотителей) для ликвидации разливов нефтепродуктов в России. Отчет ООО «ИГ «Инфомайн» [Электронный ресурс]. – Москва. – 2015. – Режим доступа: <http://www.infomine.ru/files/catalog/300> (Дата обращения: 01.02.2021).

149. Carmody O. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays – implications for oil spill remediation / O. Carmody, R. Frost, Y. Xi, S. Kokot // J. Colloid Int. Sci. – 2007. – V. 305(1). – P. 17-24.

150. Maleki H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review / H. Maleki // Chem. Eng. J. – 2016. – V. 300. – P. 98-118.

151. Reynolds J.G. Hydrophobic aerogels for oil-spill cleanup—synthesis and characterization / J.G. Reynolds, P.R. Coronado, L.W. Hrubesh // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 292(1-3). – P. 127-137.

152. Karatum O. Flexible, mechanically durable aerogel composites for oil capture and recovery / O. Karatum, S.A. Steiner III, J.S. Griffin, W. Shi, D.L. Plata // ACS Appl. Mater. Inter. – 2016. – V. 8(1). – P. 215-224.

153. Angelova D. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks / D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova, L. Minchev // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 172(1). – P. 306-311.

154. Wang J. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency / J. Wang, Y. Zheng, A. Wang // Industrial crops and products. – 2012. – V. 40. – P. 178-184.

155. Ge J. Advanced sorbents for oil-spill cleanup: recent advances and future perspectives / J. Ge, H.Y. Zhao, H.W. Zhu, J. Huang, L.A. Shi, S.H. Yu // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28(47). – P. 10459-10490.
156. Ермолин М.С. Проточное фракционирование микрочастиц во вращающейся спиральной колонке при наработке сорбционных материалов / М.С. Ермолин, П.С. Федотов, К.Н. Смирнов, О.Н. Катасонова, Б.Я. Спиваков, О.А. Шпигун // *Журнал аналитической химии.* – 2015. – Т. 70, №. 10. – С. 1049-1049.
157. Chen X. Facile preparation of porous polymeric composite monoliths with superior performances in oil–water separation—a low-molecular mass gelators-based gel emulsion approach / X. Chen, L. Liu, K. Liu, Q. Miao, Y. Fang // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2(26). – P. 10081-10089.
158. Jing P. Ultra-low density porous polystyrene monolith: facile preparation and superior application / P. Jing, X. Fang, J. Yan, J. Guo, Y. Fang // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1(35). – P. 10135-10141.
159. Yang X. Hierarchical porous polystyrene monoliths from polyHIPE / X. Yang, L. Tan, L. Xia, C.D. Wood, B. Tan // *Macromol. Rapid Commun.* – 2015. – V. 36(17). – P. 1553-1558.
160. Wu Y. High internal phase emulsion (HIPE) xerogels for enhanced oil spill recovery / Y. Wu, T. Zhang, Z. Xu, Q. Guo // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3(5). – P. 1906-1909.
161. Zhang N. Facile preparation of magnetic poly (styrene-divinylbenzene) foam and its application as an oil absorbent / N. Zhang, W. Jiang, T. Wang, J. Gu, S. Zhong, S. Zhou, T. Xie, J. Fu // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54(44). – P. 11033-11039.
162. Yu L. Robust magnetic polystyrene foam for high efficiency and removal oil from water surface / L. Yu, G. Hao, L. Xiao, Q. Yin, M. Xia, W. Jiang // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – V. 173. – P. 121-128.

163. Yu L. Fe₃O₄/PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as sorbents of oil from waste water / L. Yu, G. Hao, J. Gu, S. Zhou, N. Zhang, W. Jiang // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 394. – P. 14-21.
164. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л: Химия, 1981. – 560 с.
165. ГОСТ 31959-2012 (ISO 14669:1999) Вода. Методы определения токсичности по выживаемости морских ракообразных : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 01.01.2014 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – М.: Стандартинформ, 2014. – 36 с.
166. Ma M. Size dependence of specific power absorption of Fe₃O₄ particles in AC magnetic field / M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang, N. Gu // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V. 268(1-2). – P. 33-39.
167. Li Q. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles / Q. Li, C.W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama // *Scientific reports.* – 2017. – V. 7(1). – P. 1-7.
168. Santoyo S.J. Magnetic iron oxide nanoparticles in 10-40 nm range: composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties / S.J. Santoyo, L. Perez, O. De Abril, L. Truong Phuoc, D. Ihiawakrim, M. Vazquez, J. Greneche, S. Begin-Colin, G. Pourroy // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23(6). – P. 1379-1386.
169. Lukashova N.V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids / N.V. Lukashova, A.G. Savchenko, Y.D. Yagodkin, A.G. Muradova, E.V. Yurtov // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 586. – P. 298-300.
170. Upadhyay S. Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles / S. Upadhyay, K. Parekh, B. Pandey // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 678. – P. 478-485.

171. ФР 1.39.2007.03223. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей: методика выполнения измерений федерального реестра. – М.: АКВАРОС, 2007. – 41 с.

172. ФР 1.39.2001.00283. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, по смертности и изменению плодовитости дафний: методика выполнения измерений федерального реестра. – М.: АКВАРОС, 2001. – 48 с.