

Казанский Федеральный Университет
Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов
Kazan Federal University,
Department of oil & gas technology and carbon materials
Структурно-динамический анализ импульсной ЯМР-спектроскопии в
исследованиях кровельных гидроизоляционных материалах
Structural and dynamic analysis of pulsed NMR spectroscopy in studies of
roofing waterproofing materials
from the Verey and Bashkir deposits of the Akan field

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich ¹

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ²

доктор технических наук, профессор, академик РАН ¹

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов

кандидат технических наук,

доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов ²,

Казань, Россия

УДК 66.074. Шифр научной специальности ВАК: 1.4.12. «Нефтехимия»

E-mail: kemalov@mail.ru

Аннотация Ядерная магнитная релаксация (ЯМР) относится к числу современных инструментальных методов физикохимии и является фундаментальным свойством ядерного магнетизма, характеризующим динамику системы ядерных спинов в нефтяных битум-полимерных системах.

Annotation Nuclear magnetic relaxation (NMR) is one of the modern instrumental methods of physical chemistry and is a fundamental property of nuclear magnetism characterizing the dynamics of the nuclear spin system in petroleum bitumen-polymer systems.

Ключевые слова: нефть, анализ, физико-химические характеристики, структурно-динамический анализ, импульсная ЯМР-спектроскопия, кровельные материалы, гидроизоляционные материалы.

Keywords: oil, analysis, physico-chemical characteristics, structural and dynamic analysis, pulsed NMR spectroscopy, roofing materials, waterproofing materials.

Основная часть (The main part)

Импульсный метод ЯМР все шире находит свое применение в экспресс-анализах битум-полимерных систем, особенно при оценке группового химического состава остаточного нефтяного сырья (ОНС), битумов и композиционных материалов на их основе.

Следует отметить, что изучение спектров ЯМР основано на резонирующей системе ядер, которые чрезвычайно чувствительны к магнитному окружению, где локальные магнитные поля вблизи резонирующего ядра зависят от внутри- и межмолекулярных эффектов. Это и определяет ценность ЯМР-спектроскопии для исследования строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем. /1-3/

Таким образом, метод импульсного ЯМР привлекает сегодня не только физиков и химиков, но и специалистов в области технологии, что обусловлено, в первую очередь, практической значимостью данных о ЯМР, процессы которой зависят от многих физико-химических свойств исследуемой системы и превосходно иллюстрируют динамические явления на молекулярном уровне.

Исследования кровельных гидроизоляционных материалов с помощью ЯМР-релаксометрии в первую очередь позволяют изучать температурное влияние на структурно-динамические состояния НДС на молекулярном уровне с последующим изменением термодинамических характеристик спин-спиновых составляющих НДС, таким образом, можем достоверно предположить структурные особенности НДС в целом. /4/

Гидроизоляционные материалы, которые относятся к НДС, известны с давних пор и применяются для различных нужд: для защиты крыш зданий от проникновения атмосферных осадков (кровельные), для гидроизоляции при строительстве подводной и надводной частей плотин и мостов (гидроизоляционные). С целью сокращения затрат и повышения срока службы кровельных материалов в силу физической природы и структурных особенностей является изменение структуры и свойств органических вяжущих материалов путем введения специально подобранных полимерных

модификаторов в соответствие с их химической природой и реакционной способностью в условиях эксплуатации в строительстве. Введение подходящего полимерного модификатора придает вяжущему материалу большую тепло- и морозоустойчивость, эластичность, повышенную сопротивляемость усталостным нагрузкам, повышает долговечность. /5/

Одним из перспективных полимерных материалов применяемом в гражданском строительстве при модификации битумов различных марок является класс термопластичных смол (ТПС). Ввиду того, что при введении в битум выбранного нами ТПС в твердом состоянии (без участия растворителя - пластификатора) наблюдается упрочнение битум-полимерного материала, при увеличении температуры размягчения (от 80 до 120°C) из-за высокой структурирующей способности ТПС, а это является причиной отсутствия должной эластичности, морозостойкости кровельного материала, поэтому при модификации данного вида сырья целесообразно вводить выбранный нами полимер, либо в виде полимерного раствора (полимер + пластификатор-растворитель), либо поэтапным вводом полимера и пластификатора-растворителя. В исследованиях в качестве растворяющего агента нами использован пластификатор, относящийся к классу полувывсыхающих масел (ПВМ). Выбранные ПВМ характеризуются наличием большого количества жирных кислот и одной двойной связью. По типу жирных кислот содержащихся в глицеридах ПВМ состоят из насыщенных – 7,3-10%, с одной двойной связью 67,5-75% и несколькими двойными связями 15-25,2%. /6-7/

При разработке научно – прикладных основ и технологии получения композиционных битумных материалов для гражданского строительства исследованы структуры полимерного модификатора и битум-полимерного вяжущего (БПВ) на его основе методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Этот метод относится к числу современных инструментальных методов исследований, который является фундаментальным свойством ядерного магнетизма, характеризующим динамику системы ядерных спинов в дисперсной системе – полимерных растворах, битумах, битумно – полимерных вяжущих и т.п.. Высокая информативность параметров ядерно-магнитной

релаксации о свойствах исследуемого вещества, сравнительная простота экспериментального определения этих параметров, а также надежность теоретической интерпретации данных позволяют выделить ее в самостоятельный физический метод исследования.

Для анализа полимерных растворов различной концентрации методом импульсного ЯМР, использовались следующие режимы измерений: период запуска $T = 3000$ мс – 12 с, интервал между 90° и 180° импульсами $N = 100 - 2500$, число накоплений $n = 10 - 30$ (для спин – спиновой системы) и период запуска $T = 500$ мс – 2 с, интервал между 90° и 180° импульсами $N = 50 - 1000$, число накоплений $n = 10 - 30$ (для спин – решёточной системы). Время анализа не превышало 3 мин.

Результаты анализа растворов ТПС в ПВМ, проведенных при температуре 140°C (температура приготовления смеси) приведены на рисунках 3 и 4. Как видно из графика (рисунок 1) в растворах полимера при заданной температуре наблюдается наличие трех фаз. По аналогии обозначим наиболее длинновременную фазу «а». Фазу с наименьшим временем спин-спиновой релаксации через «с», а фазу с промежуточным значение времени релаксации через «в». Значения времен спин-спиновой релаксации для наиболее легкой фазы T_{2a} и промежуточной фазы T_{2b} уменьшаются с увеличением содержания полимера в растворе. В тоже время времена релаксации для наиболее тяжелой фазы практически не зависят от содержания ТПС в растворе. Зависимости времен спин-спиновой релаксации от содержания ТПС в растворе имеют линейный характер. Поэтому в общем, виде их аналитические выражения имеют вид $y = k \cdot x + b$, где k — тангенс угла наклона. В результате аналитической обработки экспериментальных данных получены эмпирические зависимости времен спин-спиновой релаксации от содержания ТПС в растворе образца:

$$T_{2a} = -16,996x + 1503,9 \quad (1)$$

$$T_{2b} = -5,1158x + 435,74 \quad (2)$$

$$T_{2c} = -0,7248x + 64,572 \quad (3)$$

где T_{2a} — время спин-спиновой релаксации длинновременной фазы, T_{2b} — время спин-спиновой релаксации промежуточной фазы, T_{2c} - время спин-спиновой релаксации коротковременной фазы.

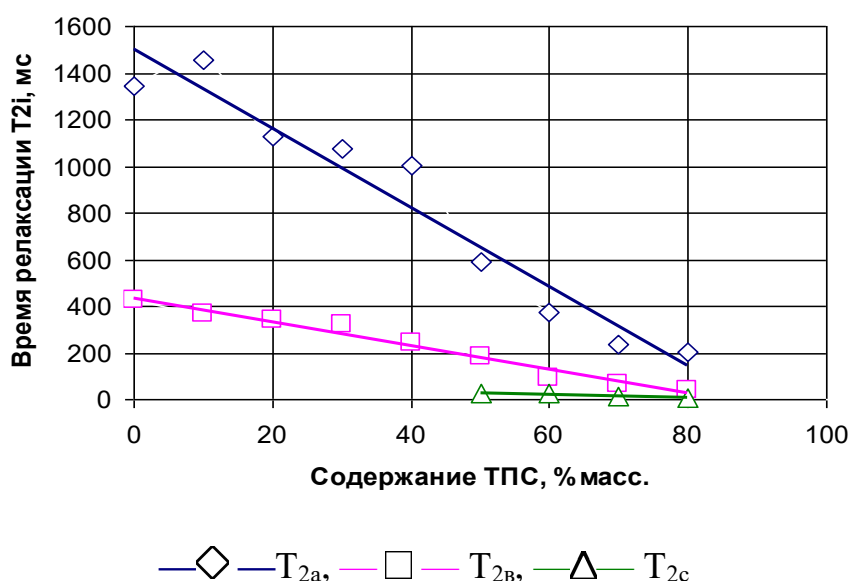


Рисунок 1 - Зависимость времен спин-спиновой релаксации T_{2i} от содержания ТПС в растворе ПВМ при 140 °С

Анализ экспериментальных данных проведённых ЯМР исследований с чистым растворителем-пластификатором во всем температурном диапазоне от 20 до 140 °С, где наблюдалось наличие двух фаз, позволяет сделать предположение о том, что наличие третьей фазы «с» связано с наличием растворенного ТПС. Таким образом, фазы «а» и «в» характеризуют компоненты растворителя, а наиболее короткая временная фаза «с» характеризует растворенный полимер, а также некоторую часть растворителя, который ассоциирован с полимером. Из рисунка 1 видно, что введение 10% масс. ТПС в ПВМ приводит к уменьшению (от 1500 до 1350 и от 425 до 370 соответственно) значений времен спин-спиновой релаксации фаз «а» и «в». Анализ предварительных экспериментальных данных позволил установить, что фазы «а» и «в» относятся к растворителю. Уменьшение времен спин-спиновой релаксации этих фаз на наш взгляд можно объяснить тем, что определенная часть молекулы ПВМ включаются в пространственную структуру полимера, и тем самым теряют часть своей подвижности. Из характера наклона кривой (рисунок 1), можно сделать предположение, что полимер оказывает большее

воздействие на фазу «а», т.е. на лёгкую часть ПВМ.

Также уменьшение значений времён спин-спиновой релаксации T_{2a} и T_{2b} при увеличении содержания ТПС в ПВМ свидетельствует об уменьшении подвижности системы, что подтверждает ранее выдвинутые предположения о высокой структурирующей способности ТПС.

На рисунке 2 представлен график зависимости населенности протонов фаз от содержания ТПС в ПВМ.

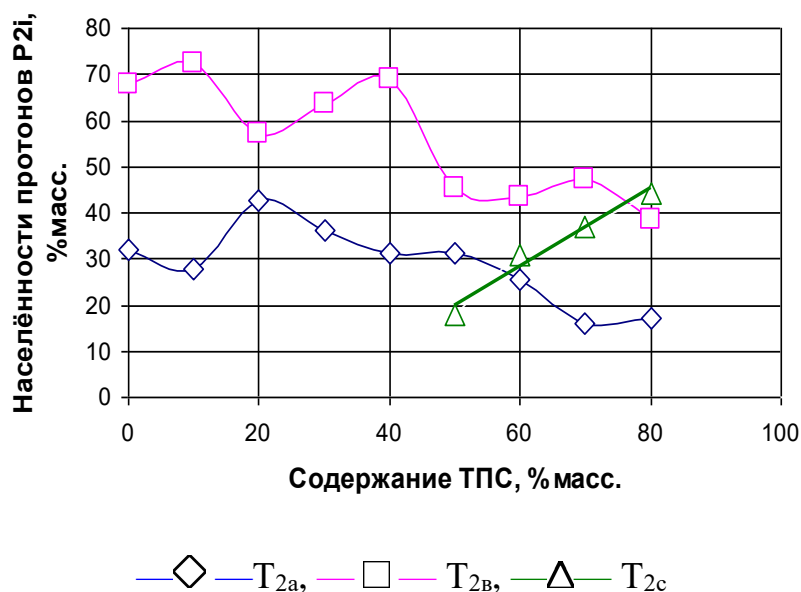


Рисунок 2 - Зависимость населённостей протонов фаз P_{2i} от содержания ТПС в растворе ПВМ при 140 °C

Графики зависимости P_a и P_b имеют полиэкстремальный характер. В то время как P_c — линейный. Кривая зависимости P_a имеет максимумы в точках соответствующие содержанию полимера 10% и 40% масс. и минимумы в точках соответствующих концентрации ТПС - 20% и 50% масс.. Первоначальное увеличение содержания длинновременной фазы (P_{2a}) от 0% до 20% масс. ТПС можно объяснить уменьшением подвижности молекул за счет взаимодействия их с молекулами полимера. Тем самым молекулы этой фазы переходят в фазу с более короткими временами релаксации — фазу «в». Вероятно, некоторая часть этих молекул теряет подвижность настолько, что переходит в фазу с наиболее коротким временем спин-спиновой релаксации, т.е. в фазу «с». Дальнейшее небольшое уменьшение содержания фазы «а» вероятно вызвано увеличением содержания фазы «в». Часть молекул, которых

переходит в фазу «с», при содержании ТПС более 50% масс.. Дальнейшее снижение населенности фазы «а», вероятно вызвано переходом части молекул из этой фазы в фазы «в» и «с». Как было показано ранее, зависимость P_{2c} от содержания ТПС имеет линейный характер. В результате математического анализа данной зависимости получено эмпирическое выражение, связывающее между собой содержание ТПС в растворе и населенностью протонов фазы «с»:

$$P_c = A \cdot C - B \quad (4)$$

где C — содержание ТПС в растворе рапсового масла, % масс., P_c — населенность протонов фазы «с», %, A и B — эмпирические коэффициенты. $A=0,845$, $B=22,4$

Изменение группового состава битума после его модификации играет огромную роль в изучении БПВ. Метод ЯМР позволяет определить групповой состав битума и БПВ с погрешностью 3%, это позволит нам судить об изменениях состава, а также о сходимости результатов, полученных другими методами.

Сущность определения заключается в следующем: проведение измерительного цикла путем одновременного воздействия на анализируемую пробу нефтяного остатка парами импульсов магнитного поля с переменным интервалом времени между импульсами и постоянным магнитным полем, направленным перпендикулярно импульсному магнитному полю и противоположно для импульсов пары, и регистрацию проекции намагниченности анализируемой пробы битума на направление постоянного магнитного поля через фиксированный интервал времени после воздействия каждой пары импульсов магнитного поля, отличающийся тем, что с целью повышения информативности способа, предварительно регистрируют начальное значение проекции намагниченности анализируемой пробы битума на направление постоянного магнитного поля, после чего дважды проводят измерительный цикл при температуре пробы 40⁰С и 100⁰С соответственно, причем после каждого измерительного цикла определяют амплитуду поперечной намагниченности анализируемой пробы путем экстраполяции линейной части

логарифма проекции намагниченной пробы и интервала времени между импульсами магнитного поля на нулевой интервал времени между импульсами и определяют групповое содержание масел, асфальтенов и смол из соотношений: $P_A = A_1 100 / A_0$; $P_C = (A_0 - A_2) 100 / A_0$; $P_B = 100 - P_A - P_C$, где P_A , P_C , P_B - соответственно содержание масел, асфальтенов и смол в анализируемой пробе, масс.%; A_0 – начальное значение проекции намагниченности анализируемой пробы, A_1 и A_2 – значения амплитуды поперечной намагниченности, определенные при температуре пробы 40⁰С и 100⁰С. Исследовались три образца : образец 1 – чистый битум БН 90/10; образец 2 - БПВ (НПС 3%, масло рапсовое 6%); образец 3 – БПВ (НПС 3%, масло рапсовое 7%). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Компонентный состав БПВ

| Образец, № | Масла | Смолы | Асфальтены |
|------------|-------|-------|------------|
| 1 | 8,14 | 31,76 | 60,1 |
| 2 | 18,32 | 33,65 | 48,03 |
| 3 | 20,01 | 33,71 | 46,28 |

Заключение (Conclusions)

Показано, что с введением полимерной добавки масляной фракции становится больше, количество асфальтенов уменьшается, происходит разжижение битума, происходит частичное вовлечение сольватной оболочки в масла. Таким образом, было показано, что полимер в большей мере взаимодействует с масляной частью битума (более лёгкой), растворяясь в ней и тем самым полимерная добавка увеличивает в процентном соотношении масляную часть битума, что было приведено выше используя показатель Хильдебранта, который по своему численному значению практически одинаков как у полимера так и у ароматических мальтенов, входящих в состав масляной части битума.

В ходе комплексного решения научно – прикладных задач, направленных на разработку научных основ и создание новых рецептур и технологий производства битумно-полимерных материалов (ГОСТ 30547 – 97 «Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные», ГОСТ 30693 – 2000 «Мастики

кровельные и гидроизоляционные») на основе ТПС отечественного производства с использованием такого рода растворителя – пластификатора как ПВМ, в представленных исследованиях решены несколько важных, актуальных проблем народного хозяйства:

1. С использованием метода импульсного ЯМР установлены закономерности влияния компонентного состава модификатора на изменение структурно-группового состава исходных и модифицированных продуктов.

2. С учетом результатов исследований определены оптимальные соотношения составляющих БПВ, исследована технологичность процесса получения композиционных битумных материалов для гражданского строительства с целью оптимизации качества конечных продуктов.

3. Разработан технологический вариант получения выше разработанных составов кровельных гидроизоляционных материалов, с применением импульсной ЯМР – спектроскопии в качестве входного и выходного контроля качества битумной продукции.

4. На основе данных импульсного ЯМР установлены закономерности перераспределения фаз P_A , P_B , P_C с различной молекулярной подвижностью и их взаимосвязи с компонентами вяжущего. Разработана экспресс методика для количественной оценки содержания полимера в составе растворителя.

Конфликт интересов (Conflict of interest)

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

Библиография (Bibliography)

1. Вашман, А.А. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике : монография / А.А. Вашман, И.С. Пронин. - Москва : Наука, 1979. - 236 с. – Текст : непосредственный.
2. Кемалов, А.Ф. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем: учебное пособие / А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов. – Казань : Казан.гос.технол.ун-т, 2008. - 472 с. – Текст : непосредственный.
3. Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем: учебное пособие / Б.П. Туманян. – Москва : Техника, 2000. – 335с. – Текст : непосредственный.
4. Кемалов, А.Ф. Связь между ЯМР параметрами и эксплуатационными характеристиками битумов / Кемалов А.Ф., Фахрутдинов Р.В. и [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия и технология топлив и масел. – 1999. - №2. – с.37.
5. Кемалов, А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе : специальность 02.00.13 – «Нефтехимия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Кемалов Алим Фейзрахманович ; Казанский государственный технологический университет. – Казань, 2005. – 42 с. - Библиогр.: с. 38 - 42. – Место защиты : Казанский государственный технологический университет. – Текст : непосредственный.
6. Кемалов, А.Ф. Научно-практические аспекты процессов коррозии и способов защиты: монография / А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов. – Казань : Казан.гос.технол.ун-т, 2008. - 280 с. – Текст : непосредственный.
7. Кемалов, А.Ф. Защитные лакокрасочные покрытия на основе продуктов нефтехимического сырья : учебное пособие / А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов. – Казань : Казан.гос.технол.ун-т, 2008. - 180 с. – Текст : непосредственный.