

МЕЖОТРАСЛЕВОЙ БЮЛЛЕТЕНЬ

При поддержке:



Издатель:



Межотраслевой экспертно-аналитический центр

СТАТЬИ И КОММЕНТАРИИ.

Тематическое приложение

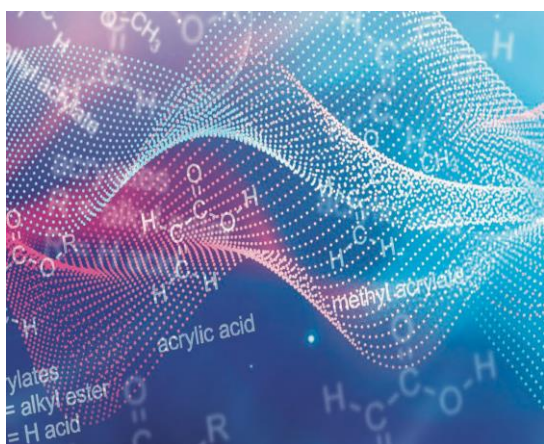
октябрь 2023

Перед Вами очередной выпуск тематического приложения к Бюллетеню Экспертно-аналитического центра Союза Нефтегазопромышленников России.

Текущий выпуск представляет из себя научную статью, в которой рассматривается метод индукционного нагрева, который сочетает в себе аспекты как радиационного, так и термического воздействия, для проведения индукционных испытаний в процессах полимеризации в качестве материала исследования использовали мономеры бутилакрилат, метилметакрилат и их смеси, в качестве микронагревательного элемента – железокисный пигмент.

Материал опубликован в журнале "Neftegaz.ru №9" (2023)

Магнитная индукция. Воздействия на мономеры акрилового ряда



Максимов Антон Львович; член-корр. РАН, директор ИНХС РАН
Антонов Сергей Вячеславович; заведующий лабораторией ИНХС РАН, к.х.н.
Замрий Анатолий Владимирович; генеральный директор МЭАЦ СНГПР
Алиева Лейля Азидиевна; главный аналитик
Чурина Алина Антоновна; аналитик
Ахметзянов Ильдан Ильдусович; аналитик
Бахмутов Алексей Викторович; аналитик
Безруков Николай Петрович; младший научный сотрудник ИНХС РАН



Введение

В последние десятилетия наблюдается растущий интерес к разработке передовых методов полимеризации под воздействием внешних факторов. Различные физические воздействия, такие как температура, свет, электричество, магнитное поле, ультразвук и микроволновое облучение, являются неинвазивными методами воздействия, обладающими реальными возможностями регулирования полимеризации в отношении интенсификации процесса и пространственно-временного контроля.

В настоящее время электромагнитное излучение является распространенной технологией нагрева в области плавления и сварки различных материалов. Помимо этого, переменное магнитное поле в совокупности с металлсодержащими наночастицами нашли широкое применение в медицине [1, 2], магниторезонансной томографии (МРТ) [3, 4] и в индуцировании опухолевых клеток с помощью локального нагрева [5, 6, 7]. Поскольку эффективность и применимость данного способа воздействия зависит от электрических и магнитных свойств нагреваемого материала, целью данной работы было теоретическое и практическое исследование применимости магнитной индукции (МИ) в процессах полимеризации. Ряд литературных источников демонстрирует, что переменное магнитное поле может использоваться для запуска полимеризации непосредственно на поверхности магнитных наночастиц, которые действуют как наноагрегаторы [8]. Важно отметить, что одно из главных преимуществ магнитного нагрева аргументируется лучшим и равномерным рассеиванием тепла в системе, что сокращает общее время полимеризации [9, 10].

В рамках настоящего исследования огромный интерес представляет индукционное воздействие на процессы полимеризации с металлическими наполнителями, так как метод дистанционного воздействия на рабочую жидкость расширяет спектр возможных применений от лабораторной колбы до буровой скважины и трубопроводов.

В качестве материала исследования были выбраны мономеры акрилового ряда, так как рассматриваемые реагенты легко вступают в реакцию радикальной полимеризации вследствие низкой энергии активации. Подбор оптимальных условий процесса, а именно изучение характеристик воздействующего поля и свойств используемых магнитных материалов являются актуальными задачами как текущего исследования, так и научного направления в целом.

Опыт применения МИ в полимеризации акрилатов

Воздействие внешнего магнитного поля (МП) на протекание реакции полимеризации некоторых акрилатных мономеров было подробно исследовано еще в начале 20-го века. Установлено, что подобное воздействие увеличивает скорость полимеризации и конверсию мономеров [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Так, в случае эмульсионной полимеризации бутилметакрилата в магнитном поле при его тридцатиминутном воздействии конверсия мономера возрастает на 360 %, а скорость полимеризации увеличивается на 34 % по сравнению с синтезом в отсутствие магнитного поля [16]. Значительное увеличение скорости полимеризации так же зафиксированы и при более длительном времени реакции [13].

На эффективность процесса и качество полученного полимера оказывают влияние несколько факторов: наличие катализаторов/инициаторов [17, 18, 16], добавок [19], параметры поля [20], реакционная среда [21, 22] и характеристики установки [23]. Так, реакции полимеризации [19] тиол-акрилатной системы продемонстрировала достижение полной конверсии от 0,6 до 30 минут с максимальной температурой от 86 до 139 °C в



зависимости от концентрации микроферромагнитных частиц. В работе [23] авторы использовали метакриловую кислоту (МКА) в качестве функционального мономера для получения покрытий из молекулярно-запечатленных полимеров непосредственно на магнитных многоядерных наночастицах. Было установлено, что характеристики получаемого полимерного слоя значительно зависят от размера и плотности магнитных сердечников в предполимеризационном растворе. Авторы статьи [21] также отметили положительное влияние МП на ход протекания синтеза поли(метил акрилата) в присутствии поли(этиленгликоля) (ПЭГ) в качестве матрицы полимеризации.

Помимо изменений, вносимых в эволюцию процесса полимеризации, магнитное поле также влияет на свойства получаемых полимеров. Установлено, что наличие МП в процессе эмульсионной полимеризации метилметакрилата и сополимеризации метилметакрилата с глицидилметакрилатом приводит к получению гомо- и сополимеров с более высокими температурами стеклования [24]. Кроме того, у полученных образцов интенсивность поглощения колебаний выше, а значения теплоемкости, в свою очередь, ниже, чем у полимеров, синтезированных классическим способом. Вискозиметрические исследования также подтверждают рост сил взаимодействия между макромолекулярными цепями, полученными в магнитном поле [16]. Отмечается также и рост степени кристаллизации полимеров [25].

Опираясь на литературные данные можно сделать вывод, что полученные в магнитном поле полимеры имеют более высокую молекулярную массу [11, 12, 13, 14, 16, 26] более узкое молекулярно-массовое распределение [11, 25] и лучшую термическую стабильность [11, 24, 12, 13, 14, 16, 26, 27, 28].

Результаты проведенного теоретического анализа демонстрируют, что переменное магнитное поле положительно влияет на полимеризацию мономерных акрилатных систем с использованием магнитных нано- и микрочастиц.

Экспериментальная часть

Целью исследования является получение «умного» композитного изоляционного состава различного назначения, способного к дистанционной полимеризации под воздействием МИ при оптимальных условиях.

Материалы исследования

Для проведения индукционных испытаний в процессах полимеризации использовали мономеры акрилового ряда – метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА), с добавлением промышленного инициатора азобисизобутиронитрила. Выбор текущих веществ обусловлен свойствами получаемых полимеров и низкими энергиями активации реакции. Так как сам процесс подразумевает наличие магнитных материалов (ПМ), для проведения индукционных испытаний в смеси был добавлен железистоокисный пигмент Fe₃O₄ со средним диаметром частиц ≈3,2 мкм. Выбор парамагнетика на данном этапе исследования определялся его доступностью. Реакцию проводили в полипропиленовых емкостях объемом 0,5 мл.

Расчет и построение дифференциальных кривых численного, поверхностного и массового распределения парамагнитных частиц по размерам производили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), с использованием специального

программного обеспечения с 40-кратным увеличением. На рис. 1 показаны частицы железозоксидного пигмента под ПЭМ.

Первоначально исследовали влияние магнитной индукции на пробы, состоящие из чистого БА. Для определения оптимальной массовой концентрации парамагнетика готовили смеси 6, 8, 10, 12 и 14%-го состава.

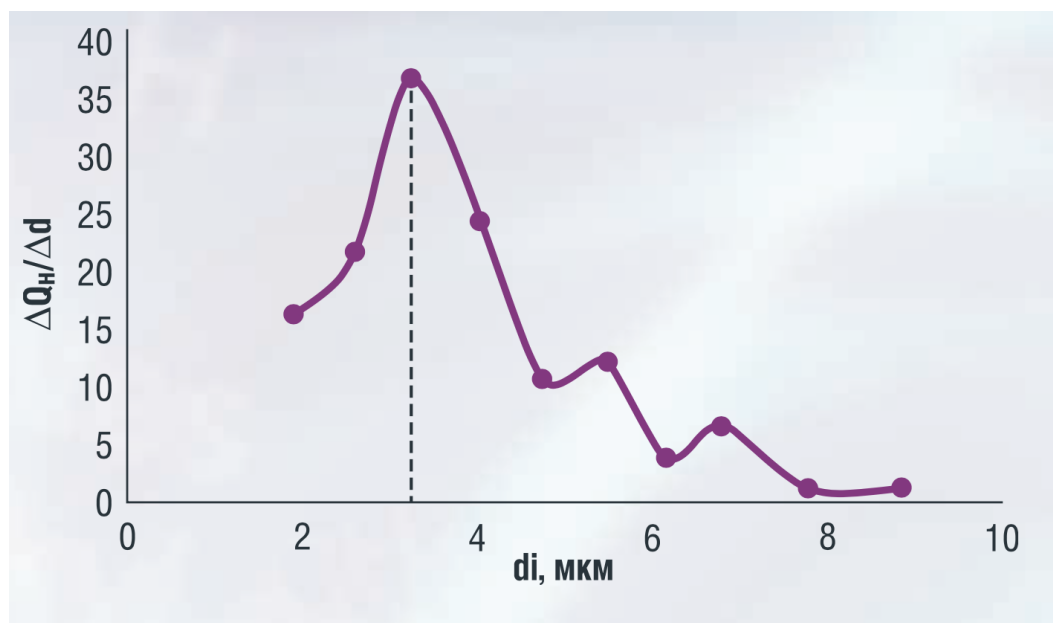


Рисунок 1. Дифференциальная кривая численного распределения частиц по размерам

Результаты и их обсуждение

Серию экспериментов проводили с помощью индукционного нагревателя с максимальной потребляемой мощностью 8 кВт и частотой 30 кГц. Охлаждение аппарата осуществляли постоянной циркуляцией водопроводной воды ($T = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$) через индуктор, с помощью погружного насоса. Составы исследуемых смесей представлены в таблице 1.

| Код смеси | Состав | Код смеси | Состав |
|-----------|---------------------------------------|-----------|--------------------------|
| БА-6 | БА + ПМ6%масс + AIBN1% | ММА-6 | ММА + ПМ6%масс + AIBN1% |
| БА-8 | БА + ПМ8%масс + AIBN1% | ММА-8 | ММА + ПМ8%масс + AIBN1% |
| БА-10 | БА + ПМ10%масс + AIBN1% | ММА-10 | ММА + ПМ10%масс + AIBN1% |
| БА-12 | БА + ПМ12%масс + AIBN1% | ММА-12 | ММА + ПМ12%масс + AIBN1% |
| БА-14 | БА + ПМ14%масс + AIBN1% | ММА-14 | ММА + ПМ14%масс + AIBN1% |
| БА-ММА-75 | (БА25% + ММА75%) + ПМ14%масс + AIBN1% | | |
| БА-ММА-50 | (БА50% + ММА50%) + ПМ14%масс + AIBN1% | | |
| БА-ММА-25 | (БА75% + ММА25%) + ПМ14%масс + AIBN1% | | |

Таблица 1. Коды и состав используемых смесей

Очевидно, что наибольшую эффективность процесса гелеобразования продемонстрировали образцы, содержащие 14 % ПМ. Но целью исследования было определение оптимальных условий, достаточных для эффективного проведения процесса. Общий вклад реагентов можно оценить на примере протекания полимеризации бутилакрилата (рис. 2). При воздействии магнитной индукции на чистый мономер, очевидно, не наблюдалось видимых изменений, но при поэтапном добавлении компонентов, а именно ПМ и инициатора, мы можем наблюдать значительное сокращение времени начала гелеобразования.



Рисунок 2.

Результаты полимеризация чистого БА при мощности 1 кВт

При показателях 2 и 2,5 кВт наблюдалось интенсивное кипение с последующим образованием полимерной массы.

Положительную тенденцию можно наблюдать на графиках гелеобразования чистых веществ БА и ММА (рис. 3).

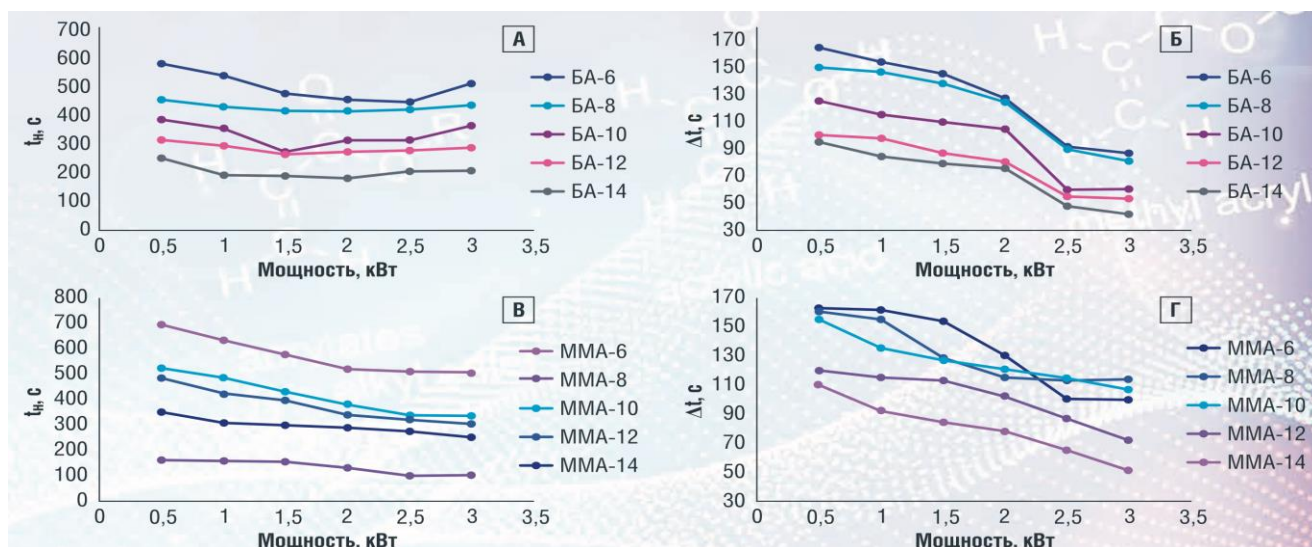


Рисунок 3. Графики зависимости $t_{ин}$ (А, В) и Δt (Б, Г) гелеобразования чистых БА и ММА от изменения мощности. Примечание: $t_{ин}$ – время начала реакции (период индукции); Δt – время гелеобразования.

Важно отметить фактическое сокращение времени гелеобразования на графиках Б и Г. Зависимости аналогичного характера были получены и при полимеризации смесей БА-ММА-75, БА-ММА-50, БА-ММА-25 (рис. 4). Из графиков можно заключить, что повышение мощности оказывает положительное влияние на скорость протекания процесса образования композитного сополимера. Оптимальными значениями мощности во всех экспериментах варьировалось от 2 до 2,5 кВт в рамках работы данной установки.

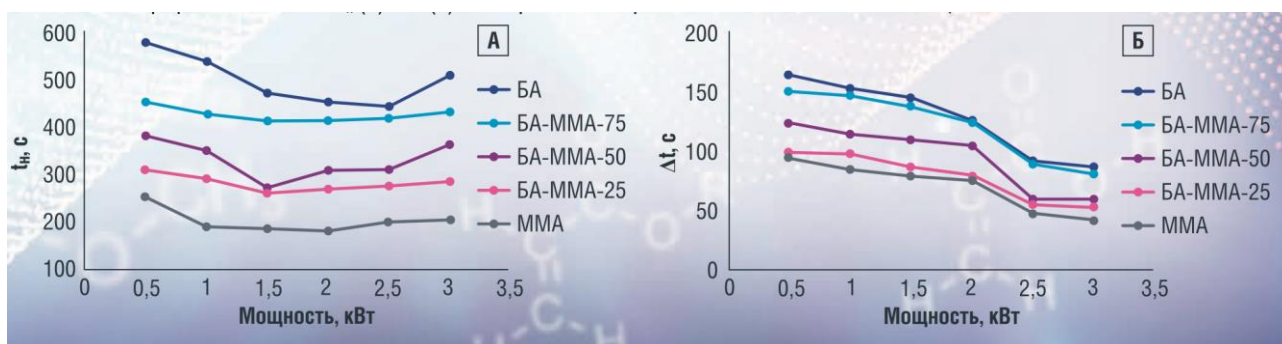


Рисунок 4. Графики зависимости $t_{г}$ (А) и Δt (Б) гелеобразования акрилатных смесей от изменения мощности

Из полученных зависимостей также можно сделать вывод, что повышение содержания ПМ оказывает положительное влияние на скорость протекания процесса. Наилучшие результаты при лабораторных мощностях были продемонстрированы на образцах БА, содержащих 10–14% масс. (рис. 5).

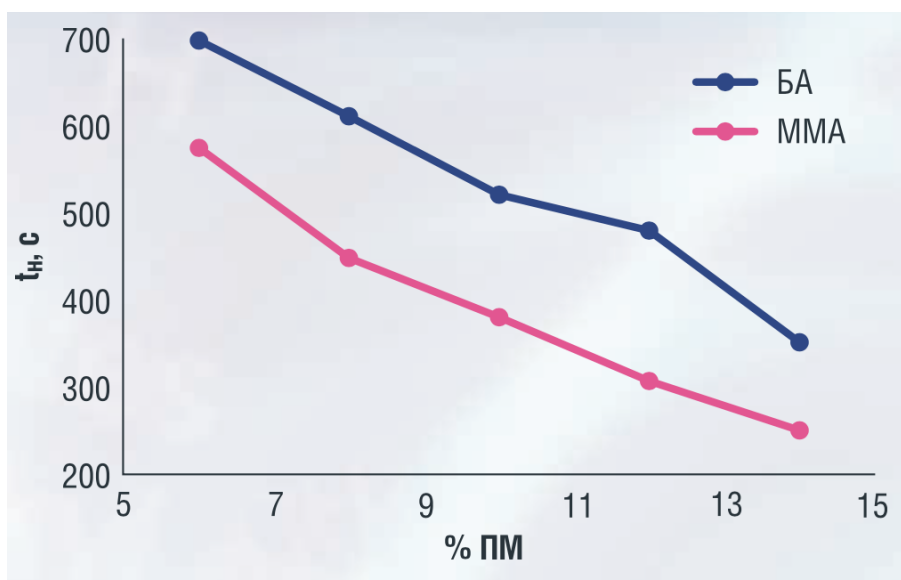


Рисунок 5. Кривые зависимости времени полимеризации от массовой концентрации ПМ



Вывод

В рамках текущего исследования была подтверждена возможность дистанционной полимеризации посредством воздействия магнитной индукцией на композитные образцы акрилатных мономеров и железоокисного пигмента. Важно отметить, что при анализе механических свойств полученных образцов наблюдалось среднее увеличение прочности материалов на 15%.

На данном этапе индукционный нагрев открывает новые возможности для дистанционной изоляции и «умной» полимеризации. Последующие исследования в рамках текущего проекта нацелены на оптимизацию параметров процесса (изучение влияния размера и распределения ПМ, соотношения компонентов смеси и т.д.) и поиск высокоэффективных материалов и оборудования.

Литература

1. А. Люббе «Доклинические опыты с магнитным нацеливанием лекарств: толерантность и эффективность», *Cancer Res.* pp. 4694 – 4701, 1996.
2. К. Алексиу, Р. Юргонс, М. Кремер. Нацеливание на раковые клетки: магнитные наночастицы в качестве носителей лекарств», *European Biophysics Journal*, 2006.
3. Х. Ингрид и В.А. Наномедицина, 2012.
4. Е.М. Шапиро «Биодеградируемые, инкапсулированные в полимер частицы оксида металла для отслеживания клеток на основе МРТ», *Magn Reson Med.*, pp. 376 – 389, 2015.
5. Г.Ф. Гойя, Л. Асин и М.Р. Ибера «Гибель клеток, индуцируемая переменными магнитными полями и магнитными наночастицами: современное состояние и перспективы», pp. 29, 810 – 818, 2013.
6. О. Филиппова, А. Барабанова, В. Молчанов и А. Хохлов «Магнитные полимерные шарики: последние тенденции и разработки в синтетическом дизайне и приложениях», *Eur. Polym.*, pp. 47, 542 – 559, 2011.
7. С. Лоран, С. Дутц, О. Хафели и М. д. М. «Гипертермия магнитной жидкости: фокус на суперпарамагнитных наночастицах оксида железа», *Adv. Colloid Interface Sci.*, p. 166, 2011.
8. S. Beyazit, S. Ambrosini, N. Marchyk, E. Palo, V. Kale, T. Soukka и В.Н.К.В. Tse Sum Bui «Synthetic Strategy for Coating Upconverting Nanoparticles with Polymer», *Shells through Localized Photopolymerization by Using the Particles as Internal Light Sources Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 8919 – 8923.
9. Y. Kuwahara, T. Miyazaki, Y. Shirotsaki и Kawashita «Effects of organic polymer addition in magnetite synthesis on the crystalline structure», *M. RSC Adv.* 2014, 4, 23359.
10. T. Phenrat, T. Thongboot и G. V. Lowry «*Environ. Sci. Technol.* 2015, 50, 872».
11. S.B. Dibyendu и S.M. «Polymerization under magnetic field-II. Radical polymerization of acrylonitrile, styrene and methyl methacrylate», pp. 525 – 531, 1998.
12. A.P. Chiriac «Magnetic field effects during styrene copolymerization with 2, 3-epoxypropyl methacrylate February 2006», 2006.
13. C. Simionescu, A. Chiriac и C. M.V. «Polymerization in a magnetic field: 1. Influence of esteric chain length on the synthesis of various poly(methacrylate)s», No 34, pp. 3917 – 3920, 1993.
14. C. Simionescu и C. A. «Influence of a magnetic field on radicalic polymerization of butyl methacrylate», p. 753 – 758, 1992.
15. E.N. Loredana, P.C. Aurica, C. Sossio, C. Silvestre и D. Duraccio «Polymerization in magnetic field: XVIII. Influence of surfactant nature on the synthesis and thermal properties of poly(methyl methacrylate) and poly[(methyl methacrylate)-co-(epoxypropyl methacrylate)]», No 57 (2), 2008.
16. Chiriac и C. Simionescu «Magnetic field polymerization», No 25, pp. 219 – 258, 2000.



17. P. Chiriac «Polymerization in magnetic field. XVI. Kinetic aspects regarding methyl methacrylate polymerization in high magnetic field», *m. Part A Polymer Chemistry*, No 42(22), pp. 5678 – 5686, 2004.
18. R. Ignacio u C.W. «Magnetic field effects on the free radical solution polymerization of acrylamide», No 48, pp. 1903 – 1914, 2007
19. Y. Sheng, B.C. Neil u E.S. Blake «Induction Curing варьирования of Thiol-acrylate and Thiolene Composite Systems», оптимальных No 44 (12), pp. 4988 – 4996, 2011.
20. R. Ignacio u W. Christine «Radical Homo- and мощности во всех Copolymerization of Acrylamide and Ionic Monomers экспериментах in Weak Magnetic Field», No 261, pp. 121 – 129, 2008.
21. Q. Jiale, M. Haiwei, L. Chao u L. Zhaoting, «Polymerization in a magnetic field. 14. Possibilities to improve field effect during methyl acrylate polymerization Aurica P. Chiriac», *m. 92*, pp. 1031 – 1036, 2004.
22. L. Jun, Z. Rui u L. Hongping «How does magnetic field affect polymerization in supercritical fluids? Study of radical polymerization in supercritical CO₂», No 7, 2002.
23. L.U. Javier, C.-L. Bel n u A. Claudio «Magnetic Field-Induced Polymerization of Molecularly Imprinted Polymers», 2018.
24. L. Nita, A.P. Chiriac, S. Cimmino, C. Silvestre, D.D. u C. Vasile «Polymerization in Magnetic Field. XIX. Thermal Behavior of the Copolymers of Methyl Methacrylate with Glycidyl Methacrylate Synthesized in the Magnetic Field Presence», No 2 (1), pp. 26 – 31, 2008.
25. W. Yan-xiang, L. Yu-lan, W. Guo-li, W. Li-min u W. Cheng-guo «Aqueous deposited copolymerization of acrylonitrile with ammonium itaconate under magnetic field», No 18, pp. 1323 – 1329, 2011.
26. P.C. Aurica, N. Iordana u I.S. Cristofor «Material Properties Polymerisation in a magnetic field 12. A comparative study regarding some properties of poly(acrylamide) synthesised in a magnetic field», No 19, pp. 405 – 413, 2000.
27. Ф.Д. Маркес, М.Н. д. Соуза и Ф.Г. д. С. мл. «Герметизирующая система, активируемая магнитно-индукционной полимеризацией», *Applied Polymer science*, 2017.
28. C.W. Ignacio Rintoul «Magnetic field effects on the copolymerization of water-soluble and ionic monomers», *m. Part A Polymer Chemistry*, No 47 (2), 2009.