

Баскаков Сергей Алексеевич, Баскакова Ю.В., Красникова С.С., Шульга Ю.М.

### **Композитные аэрогели с политетрафторэтиленом как сорбенты для экологической очистки**

Большая потребность промышленных стран в нефтепродуктах вызывает необходимость транспортировки значительных объемов нефти и нефтепродуктов, в частности, водным путем. Это увеличивает риск крупномасштабных загрязнений такими продуктами, например, в результате аварий, наносящих существенный ущерб окружающей среде.

По информации Greenpeace, потери нефтяного сырья при добыче и транспортировке в России составляют около 1%, а по данным НП «Центр экологии ТЭК» и того выше - 3,5-4,5%, что оставляет от 18 до 23 млн т. Согласно данным официальной статистики, на территории России ежегодно происходит более 20 тыс. аварий, связанных с добычей нефти. К тому же официальная статистика фиксирует только те разливы, при которых выливается более 8 т нефти, а разлив до 7 т включительно считается просто инцидентом, который не нужно декларировать. По этой причине разработка более эффективных средств для сборки нефти является чрезвычайно актуальной задачей. Использование нефтяных сорбентов входит в четверку основных методов для сбора нефтеразливов. Графеновые аэрогели на протяжении последних 5 лет активно исследуются как материал для сбора разливов нефти и нефтепродуктов. Активно проводятся работы по модификации графеновых аэрогелей в целях устранения их недостатков, таких как низкая структурная прочность и высокая хрупкость. Разрабатываются схемы модификации для улучшения их адсорбционных, механических, магнитных и фототермических свойств.

Нами впервые была предложена технология получения композиционных аэрогелей из оксида графена (ОГ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладающих супергидрофобными свойствами. Так же на данный момент подана заявка на получение патента на сорбент [№ 2021137122, от 15.12.2021 г.]. Заявка в настоящее время проходит рассмотрение по существу. Сорбенты такого типа показали себя очень эффективными при поглощении различных органических растворителей: гексан, гептан, спирты, кетоны, ароматические растворители и их производные. Использование таких сорбентов представляется перспективным для нефтепоглощения в системе нефть/вода.

В настоящее время проведена существенная модификация технологии. Одним из этапов получения сорбента является восстановление ОГ. В ранней версии для восстановления ОГ аэрогели выдерживали в парах гидразина и проводили термообработку нагревая образец до 370°C. В усовершенствованной технологии стадия обработки гидразином была заменена ступенчатой термообработкой, что позволило отказаться от использования гидразина (вещества I класса опасности). Ступенчатая термообработка позволила предотвратить разрушение гранул из-за скачкообразного фазового перехода ОГ-ВОГ. По этой технологии выполнен синтез композитных аэрогелей в пропорциях ОГ/ПТФЭ 2:3, 1:1 и 3:2. Аэрогели были получены в различных формах – гранулы и изделия индивидуальной формы (блоки, цилиндры).

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют и исследования композитных аэрогелей ОГ/ПТФЭ. Это связано со сложностью обработки ПТФЭ. Данный полимер не растворим ни в одном из известных растворителей, температура его плавления находится выше температуры разложения, имеются большие трудности при механическом измельчении.

Созданные композиты изучались набором физических методов (ИК-спектроскопия, сканирующая электронная спектроскопия, рентгеновская дифракция, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия). Что позволило установить морфологию строения аэрогеля: пористый 3D из листов оксида графена, которые покрыты ПТФЭ. Увеличение содержания ПТФЭ приводит к более плотному покрытию каркаса фторопластом, что сказывается на повышении гидрофобности и должно увеличивать поглощения нефти. Установлена предельная концентрация фторопласта в аэрогеле – 60%, при увеличении концентрации до 70%, происходит ухудшение механических свойств и разрушение материала от простого прикосновения. Это указывает на то, что в данном случае оксид графена является связующим, а не полимерный компонент, как в большинстве полимерных композиционных материалов.

Как показали исследования, нефтеемкость образцов высокая и меняется от соотношения компонентов ОГ/ПТФЭ: 11.07 г/г, 17.50 г/г, 26.01 г/г, соответственно для соотношений 3:2, 1:1 и 2:3. Показатель для третьего образца близок к рекордному и в функциональном отношении материал бесспорно перспективен для сбора нефти и нефтепродуктов. Данные получены совместно с РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Однако композиты ОГ/ПТФЭ при высоких сорбционных характеристиках имеют и высокую стоимость, из-за высокой стоимости ОГ и использования энергозатратной лиофильной сушки. Поэтому было разумно провести поиск более экономичных и экологичных материалов для композитов с ПТФЭ для поглощения нефти. В качестве замены графенового компонента аэрогеля был выбран распространенный полимер – целлюлоза. Она обладает рядом привлекательных свойств: низкая стоимость, простота химической модификации, биоразлагаемость и распространенность в природе, большая удельная поверхность, малый удельный вес, и др. Целлюлоза, как «зеленый» армирующий материал, привлекает внимание перспективой при получении композиционных материалов.

Отметим, что аэрогели на основе целлюлозы хорошо известны и имеются, соответствующие обзоры, но не удалось найти упоминаний о композитных аэрогелях политетрафторэтилен/целлюлоза, потому создание такого сорбента можно считать пионерским. С участием членов коллектива разработан метод получения композитных аэрогелей политетрафторэтилен/целлюлоза с содержанием ПТФЭ от 0 до 40 вес. %. В качестве основного компонента использовали целлюлозу, которая была выделена нами по оригинальной методике из борщевика Сосновского. ПТФЭ добавлялся в составе водной суспензии Ф-4Д (ТУ 6-05-1246-8, АО«ГалоПолимер») в целлюлозную пульпу. После тщательного перемешивания образцы сушили в цилиндрических формах в сушильном шкафу до постоянной массы при  $T = 50^{\circ}\text{C}$ . Для испытаний были выбраны 5 образцов с содержанием ПТФЭ 0, 10, 20, 30 и 40 вес. %. Для придания аэрогелям гидрофобных свойств их отжигали в муфельной печи без доступа кислорода при  $T = 360\text{--}370^{\circ}\text{C}$  в течение 90 мин.

Строение полученных композитов изучалось методами: ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные аэрогели имеют более высокую плотность по сравнению с аэрогелями на основе оксида графена, но целью работы является получение материалов, которые удобно использовать в качестве многоразовых и экономичных сорбентов.

Обнаружено сильные различия ИК-спектров одного образца из нижней и верхней частей. Возможно, что плохо связанные частицы ПТФЭ с более высокой удельной плотностью под действием силы тяжести диффундировали в нижнюю часть гидрогеля в процессе сушки. Установлено, что термическая деструкция целлюлозы при температуре 370 °С протекает по-разному при наличии ПТФЭ.

Из полученных рентгеновских дифрактограмм следует, что основная масса аэрогеля - продукты термодеструкции целлюлозы являются рентгеноаморфными. Полученные значения контактных углов смачивания указывают на то, что сорбционные свойства отожженных аэрогелей могут быть перспективными для использования в системах нефть/вода.

Отожженные образцы испытывали в качестве сорбентов для ряда растворителей: гептан, изопропиловый спирт, толуол, тетрагидрофуран, циклогексан и хлороформ. Показано, что с увеличением содержания фторопластового компонента в сорбентах увеличивается доля объема, занимаемого растворителем в испытываемых образцах при их пропитке. Доля объема, занимаемая растворителями в образце с содержанием 40 вес% ПТФЭ в некоторых случаях превышает 100%, что указывает на то, что происходит набухание образца. Такие сорбенты более просты в изготовлении, для изготовления сорбента можно использовать любой целлюлозный материал, например макулатуру, отходы крафт-картона и пр., что существенно удешевит сорбент по сравнению с аэрогелями ОГ/ПТФЭ, не смотря на более низкие емкостные показатели.

Результаты исследования оформлены и опубликованы в 9 печатных работах в период с 2019 по 2023 г.г.