

На правах рукописи



ПЕТРОВ АЛЕКСЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
КОНЦЕНТРАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ И ПОЛИЭТИЛЕНА
(ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА)**

Специальность 05.17.06 – «Технология и переработка
полимеров и композитов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Электропроводящие композиционные полимерные материалы отличаются легкостью и гибкостью, стойкостью к агрессивным средам, способностью перерабатываться в изделия сложной формы, в связи с чем они находят широкое распространение при производстве саморегулирующихся нагревательных кабелей, электродов, средств электромагнитного экранирования, терморезисторов, предохранителей, датчиков температуры. В качестве наполнителей таких композитов применяют различные проводящие материалы, такие как металлические порошки, графит, сажу, углеродные нанотрубки, графен, фуллерены.

Таким композиционным материалам в зависимости от типа полимера и наполнителя свойственен ряд недостатков: невысокая прочность, неспособность образовывать прочные функциональные связи для крепления на подложку, отсутствие эластичности, низкая стабильность эксплуатационных свойств. Кроме того, применение в качестве наполнителей фуллеренов, графена, углеродных нанотрубок, благородных металлов сопряжено со значительными материальными затратами. Поэтому актуален поиск альтернативных наполнителей для разработки новых типов электропроводящих композитов.

Такими наполнителями могут быть концентраты нефтяных асфальтенов, например, остатки переработки нефти с содержанием нефтяных асфальтенов 3–40 % мас., которые являются органическими электропроводящими материалами с высоким положительным температурным коэффициентом электропроводности, при этом обладают большим потенциалом модифицирования электрофизических свойств и отличаются низкой себестоимостью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект №17-42-020616 «Исследование возможности использования асфальтенов нефтяного сырья в качестве органических полупроводников и электропроводящих наноматериалов для приборов микро- и наноэлектроники»).

Степень разработанности темы

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях присутствовало значительное количество публикаций о свойствах и структуре нефтяных асфальтенов и их концентратов, особенностях электронной структуры, электрофизических свойствах, предложены направления применения подобных материалов. Несмотря на большое число публикаций по данной тематике, систематических исследований электрофизических свойств материалов на основе концентратов асфальтенов выявлено не было. Кроме того, несмотря на уникальные донорно-акцепторные свойства и положительный температурный коэффициент электропроводности, применение таких материалов в электронной промышленности ограничивается диэлектрическими покрытиями и материалами, способными к нагреванию под действием индукционных токов. Дальнейшее изучение электрофизических свойств и их связи с составом и структурой материалов на основе концентратов асфальтенов позволит углубить теоретические основы технологии их производства и расширить знания об электропроводящих материалах на основе концентратов асфальтенов.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют **пункту 2** паспорта специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»: «2. Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, ... ».

Цель работы

Разработка технологии получения электропроводящих композиционных материалов на основе концентратов асфальтенов и полиэтилена высокого давления и установление влияния состава и структурных факторов на электрофизические свойства получаемых композитов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1 Исследование электрофизических свойств различных концентратов ас-

фальтенов и установление их зависимостей от температуры, концентрации углеродных парамагнитных центров, группового и химического состава.

2 Обоснование возможности применения концентратов асфальтенов и полимерных композитов на их основе в качестве электропроводящих материалов.

3 Разработка электропроводящих композитов на основе концентратов асфальтенов и полиэтилена высокого давления с широким диапазоном электропроводности и высоким температурным коэффициентом электропроводности.

4 Разработка модели, позволяющей прогнозировать удельную электропроводность композитов на основе концентратов асфальтенов.

5 Исследование влияния состава и структурных факторов композиционных материалов на их электрофизические свойства.

6 Разработка технологии получения электропроводящих композитов на основе концентратов асфальтенов и полиэтилена высокого давления.

Научная новизна

1 Изучены особенности фазового перехода «диэлектрик-полупроводник» в различных по природе концентратах асфальтенов. Установлено, что фазовый переход характеризуется резким возрастанием удельной электропроводности, ростом концентрации углеродных парамагнитных центров, наличием максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости и ростом тангенса угла диэлектрических потерь.

2 Установлены зависимости удельной электропроводности композитов на основе гудрона западносибирской нефти и полиэтилена высокого давления от их состава. Полученные зависимости позволяют разрабатывать композиты с заданной электропроводностью.

3 Предложена и теоретически обоснована кинетическая модель процессов изменения количества углеродных парамагнитных центров в среде концентратов нефтяных асфальтенов. Полученная модель позволяет прогнозировать удельную электропроводность концентратов асфальтенов в зависимости от температуры и времени термообработки.

4 Показано, что электропроводящие композиционные материалы на основе гудрона западносибирской нефти и полиэтилена высокого давления обладают высоким температурным коэффициентом электропроводности и стабильностью свойств при многократных циклах нагрева-охлаждения, что позволяет применять их в качестве терморезистивных материалов.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в теоретическом обосновании и экспериментальном подтверждении влияния генерации углеродных парамагнитных центров в результате гомолитического распада слабых углеродных связей на удельную электропроводность концентратов асфальтенов и полимерных композиционных материалов на их основе.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Разработана технология получения электропроводящих композиционных материалов на основе гудрона западносибирской нефти и полиэтилена высокого давления с заданной удельной электропроводностью.

2 Предложено применение асфальта пропановой деасфальтизации и полученного композита в качестве терморезистивных материалов. Разработанные терморезистивные материалы на основе гудрона западносибирской нефти и полиэтилена высокого давления рекомендованы к внедрению в ООО НТЦ «Энергоавтоматизация» (г. Уфа).

Методология и методы исследования

Методология исследований заключалась в изучении взаимосвязи физико-химических и электрофизических свойств нефтяных асфальтенов, концентратов асфальтенов и композитов на их основе, а также возможности использования таких композитов в качестве электропроводящих материалов. При этом применяли современные методы атомно-силовой микроскопии, электронного парамагнитного резонанса, рентгенфлуоресцентного анализа, вытеснительной жидкостной хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии, ротационной вискозиметрии. Для проведения электрических измерений была разработана оригинальная методика и аппаратура на основе программно-аппаратного комплекса

NI ELVIS II (США).

Положения, выносимые на защиту

1 Особенности влияния температуры на электрофизические и физико-химические свойства концентратов асфальтенов и композитов на их основе.

2 Кинетическая модель процессов изменения концентрации углеродных парамагнитных центров в среде концентратов нефтяных асфальтенов, которая позволяет прогнозировать электропроводность концентратов асфальтенов в зависимости от температуры и времени термообработки.

3 Обоснование возможности применения концентратов асфальтенов и композитов на их основе в качестве терморезистивных материалов.

4 Технология получения электропроводящих композиционных материалов с заданной электропроводностью на основе гудрона западносибирской нефти и полиэтилена высокого давления.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечивалась путем применения сертифицированных, а также новых инструментальных методов экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную аттестацию. Все экспериментальные данные проверены на воспроизводимость и обрабатывались с использованием методов математической статистики. Представленные в диссертации результаты доложены и обсуждались на всеросс. науч.-техн. конф. «Теоретические и экспериментальные исследования в конденсированных средах» (Уфа, 2014); междунар. конф. «Нефтегазопереработка» (Уфа, 2015-2017); 3-й междунар. конф. по структурным нанокомпозитам «Nanostruc 2016» (Абердин, Великобритания, 2016); II-ом междунар. семинаре-конф. «ThEOR 2017» (Казань, 2017); всеросс. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2016, 2018).

Публикации

По результатам работы опубликован 21 научный труд, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах в соответствии с перечнем ВАК Минобрнауки России, 6 статей в индексируемых в международных научных базах данных Scopus

и Web of Science, 7 статей в других периодических изданиях и материалах конференций, 2 патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов и рекомендаций, списка использованной литературы, содержащего 189 наименований, двух приложений. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, 51 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность исследования, поставлена цель работы и сформулированы задачи, приведены научная новизна и практическая значимость результатов, а также данные о структуре, объеме и апробации работы.

В **первой главе** проанализированы работы, посвященные изучению электрофизических свойств концентратов асфальтенов. В работах Хойберг А.Д. (A.J. Hoiberg, США), Евдокимова И.Н., Лосева А.П., Йен Т.Ф. (T.F. Yen, США), Во Х.В. (H.V. Vo, КНР), Гарсиа А. (A. Garcia, Нидерланды) и др. была изучена зависимость электропроводности концентратов асфальтенов от температуры, в частности, обнаружен значительный температурный коэффициент электропроводности. В работах Евдокимова И.Н. и Лосева А.П. обнаружен температурный гистерезис электропроводности в образцах нефтяных асфальтенов. В работах Челнокова Ю.В., Юсупова Э.А. и Доломатова М.Ю. было показано существование связи концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) с электропроводностью концентратов асфальтенов. В работах Массенца А. (A. Massenza, Чехия), Чен Ц.-Ш. (Chen J.-S., Тайвань), Дезорцева С.В. и др. проанализированы зависимости структуры композитов концентратов асфальтенов с полимерами от содержания компонентов, в частности, обнаружена инверсия фаз в критической области 6–10 % мас. содержания полимера. В работах Доломатова М.Ю., Шутковой С.А. и Дезорцева С.В. в образцах асфальта пропановой деасфальтизации и его производных обнаружен фазовый переход «диэлектрик-полупроводник», заключающийся в резком скачке электропроводности от значений, характер-

ных для диэлектриков, до значений, характерных для полупроводников. Позднее аналогичные результаты были получены Евдокимовым И.Н. для нефтяных асфальтенов. Концентраты асфальтенов представляют из себя остатки переработки нефти, содержат до 40% мас. нефтяных асфальтенов, являются широкозонными органическими полупроводниками с высоким положительным температурным коэффициентом электропроводности, при этом обладают большим потенциалом модифицирования электрофизических свойств и отличаются низкой себестоимостью. Данные факты свидетельствуют о том, что они являются хорошим сырьем для получения электропроводящих композиционных полимерных материалов.

Несмотря на многочисленные исследования свойств и структуры нефтяных асфальтенов и их концентратов, полученные результаты относятся к узкому количеству объектов и не могут быть экстраполированы на все варианты концентратов асфальтенов, образующихся в результате переработки нефти. Кроме того, отсутствуют надежные экспериментальные доказательства механизмов электропроводности концентратов асфальтенов, а также варианты использования концентратов асфальтенов и композиционных материалов на их основе в качестве электропроводящих материалов.

Во **второй главе** рассмотрены объекты и методы исследований, применявшиеся в работе. В качестве объектов исследования использованы полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 110862 в соответствии с ГОСТ 16337-77 производства ОАО «Уфаоргсинтез»; концентраты асфальтенов – нефтяные остатки с содержанием асфальтенов 3,8–23,4 % мас. и температурой кипения свыше 500 °С; пластификаторы – нефтяные масляные 20-градусные фракции. В исследованиях были использованы стандартные методы определения физико-химических свойств: плотности (ASTM 1298), молекулярной массы (криоскопия в нафталине), температуры размягчения (ГОСТ 11506). Элементный состав определялся рентген-флуоресцентным методом на аппарате Спектроскан Макс G с относительной погрешностью 8 %. Групповой состав определялся методом вытеснительной хроматографии на аппарате Градиент-М с относительной погрешностью 10 %. Эксперименты по определению концентрации и свойств ПМЦ нефтяных асфальтенов были выполнены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на спектрометре X-диапазона ESP-300 (Bruker, США)

стационарным методом на частоте 9,4–9,9 ГГц совместно с сотрудниками Международного центра магнитного резонанса Института физики Казанского федерального университета: М.Р. Гафуровым, А.А. Родионовым и С.Б. Орлинским. Концентрация ПМЦ при комнатной температуре оценивалась из сравнения интегральных интенсивностей спектров исследуемого образца и эталонного образца (раствор Cu-DETC). Измерения динамической вязкости проводили в интервале температур 20–210 °С на ротационном вискозиметре Brookfield DV2 (США) с относительной погрешностью 0,5 %. Исследования надмолекулярной структуры композиционных материалов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) осуществлялись совместно с сотрудниками кафедры физической электроники и нанофизики ФГБОУ ВО «БашГУ» на сканирующем микроскопе NT-MDT Ntegra Aura (США). ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре Shimadzu IRAffinity-1S (Япония). Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения по фотометрической шкале составляет $\pm 0,5$ %. Квантово-химические расчеты электронных структур нефтяных асфальтенов проводились совместно с С.А. Шутковой с использованием программного пакета PC GAMESS. Оценка потенциалов ионизации и сродства к электрону была выполнена методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G и методом молекулярной механики MM2. Все расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии. Электрические измерения осуществлялись на специально разработанном совместно с сотрудниками кафедры физической электроники и нанофизики ФГБОУ ВО «БашГУ» оборудовании на основе программно-аппаратного комплекса NI ELVIS II (США). Схема измерения создана на базе управляемого flyback-импульсного усилителя и прецизионных операционных усилителей с малыми входными токами и напряжениями смещения. Входная и выходная сила тока регистрировались через аналоговые входы комплекса NIELVIS II, программное обеспечение написано на языке программирования LabVIEW. Нижний предел чувствительности измерительной аппаратуры составил 10^{-11} А. Относительная погрешность разработанной аппаратуры оценивалась путем измерения сопротивления резисторов с известным сопротивлением, и для интервалов 0–50 МОм, 0,05–1 ГОм, 1–100 ГОм составила 1,5, 2,75 и 5,25 % соответственно.

В **третьей главе** изложены результаты исследования особенностей структуры и электрофизических свойств нефтяных асфальтенов, а также их концентратов в углеводородной среде. Изучена электронная структура модельных фрагментов образцов асфальтенов асфальта пропановой деасфальтиации (АПД) и остатка висбрекинга (ВБО) гудрона. Для построения модельных фрагментов (Рисунок 1) использованы данные элементного анализа, криоскопии в нафталине, ИК- спектроскопии (Таблица 1).

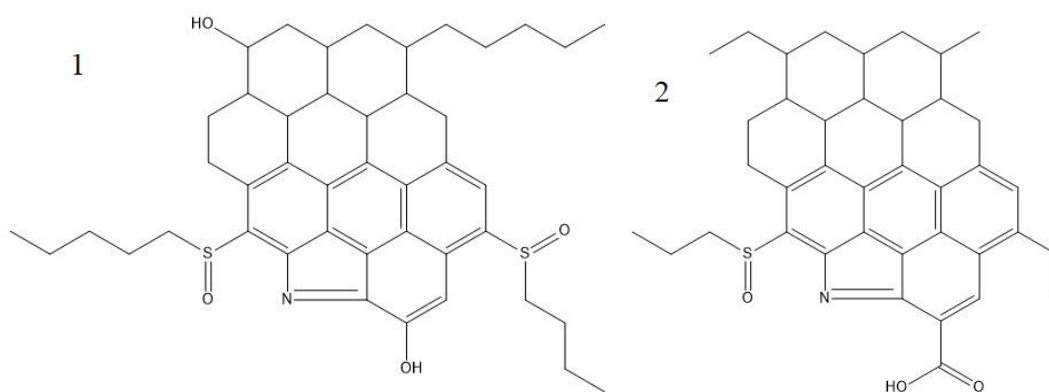


Рисунок 1 – Структуры модельных молекул: 1 – асфальтены асфальта пропановой деасфальтизации, 2 – асфальтены висбрекинг-остатка

Квантово-химические расчеты и данные эксперимента показывают, что разность энергий высшей занятой молекулярной и низшей свободной молекулярной орбиталей свободно-радикальных фрагментов модельных молекул смол находятся в интервале от 3,33 до 3,53 эВ, что свидетельствует о наличии полупроводниковых свойств. Таким образом, концентраты нефтяных асфальтенов можно использовать для получения композиционных материалов с комплексом электрофизических свойств. Измерения электрофизических свойств подтверждают возможность применения концентратов асфальтенов как органических полупроводников. В интервале температур 25–165 °С изучены температурные зависимости электропроводности образцов концентратов асфальтенов (Рисунок 2). Измерения проводили с шагом 5 °С. Как следует из приведенных данных, электропроводность образцов при возрастании температуры от 25 до 165 °С увеличивается на 5 порядков.

Таблица 1 – Параметры модельных молекул

Показатели	Асфальтены АПД	Асфальтены ВБО
Среднечисловая молекулярная масса, а.е.м.	1250	1078
S	4,80	3,83
N	1,56	1,42
O	4,94	3,03
C/H	10,58	10,27
Число атомов углерода в ароматических структурах, C_a	17	16
Число атомов углерода в нафтеновых структурах, C_n	13	13
Число атомов углерода в парафиновых структурах, C_p	14	8
Число атомов углерода, находящихся в α -положениях к ароматическим ядрам, C_α	1	4
Общее число циклов, K_o	10	10
Число ароматических циклов, K_a	5	5
Число нафтеновых циклов, $K_{нас}$	5	5

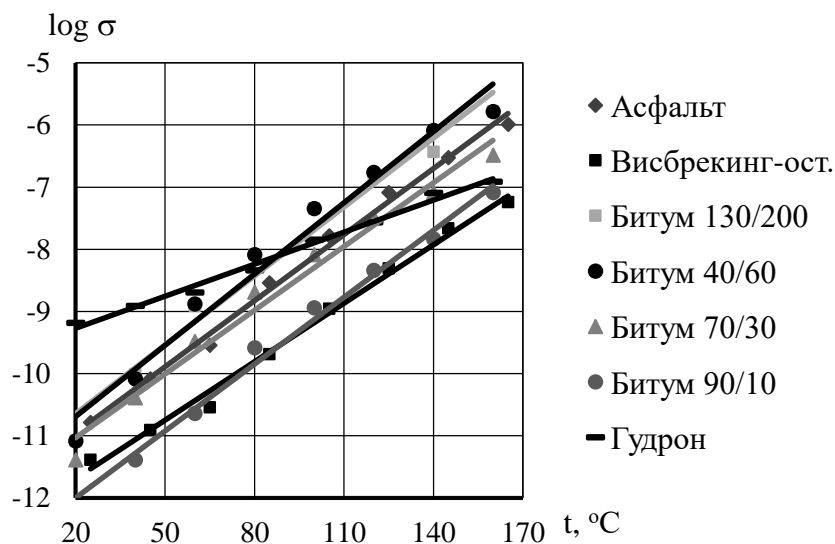


Рисунок 2 – Влияние температуры на электропроводность образцов концентратов асфальтенов

Температурные зависимости удельной электропроводности образцов концентратов асфальтенов описываются уравнением аррениусовского типа (1).

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

E_a – энергия активации электропроводности, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура, К.

Согласно оценке, энергия активации электропроводности нефтяных асфальтенов и мальтенов лежит в диапазоне 0,92–1,96 эВ (89–189) кДж/моль, а образцов концентратов в диапазоне 0,95–2,11 эВ (92–204 кДж/моль). Таким образом, перенос заряда в асфальтенах и их концентратах, как в любых объектах с неупорядоченной структурой, осуществляется перескоковым механизмом.

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов концентратов асфальтенов. В области 100–130 °С наблюдаются характерные явления, связанные с реализацией фазового перехода «диэлектрик-полупроводник», который связан со скачком электропроводности, а также изломом графика температурной зависимости диэлектрической проницаемости и резким ростом тангенса угла диэлектрических потерь. По данным проведенных экспериментов рост удельной электропроводности концентратов асфальтенов при возрастании температуры на 100 °С составляет 3 порядка, на 140 °С – 5 порядков, что позволяет использовать их в качестве наполнителей терморезистивных материалов.

С целью исследования влияния концентрации ПМЦ на фазовый переход «диэлектрик-полупроводник», методом ЭПР в кварцевой ячейке резонатора в потоке азота изучена температурная зависимость концентрации ПМЦ образцов концентратов асфальтенов в диапазоне 20–165 °С. Установлено, что концентрация термически стабильных ванадилпорфириновых ПМЦ не изменяется с температурой. Температурная зависимость концентрации углеродных ПМЦ (стабильных свободных радикалов) имеет нелинейный характер и проходит через максимум при температуре фазового перехода (Рисунок 3).

Таким образом, подтверждается, что фазовый переход «диэлектрик-полупроводник» обусловлен изменением концентрации углеродных ПМЦ в объеме концентратов асфальтенов.

По-видимому, образующиеся радикалы с высоким сродством к электрону стимулируют перескок электронов от молекулы к молекуле за счет образования акцепторных уровней в запрещенной зоне.

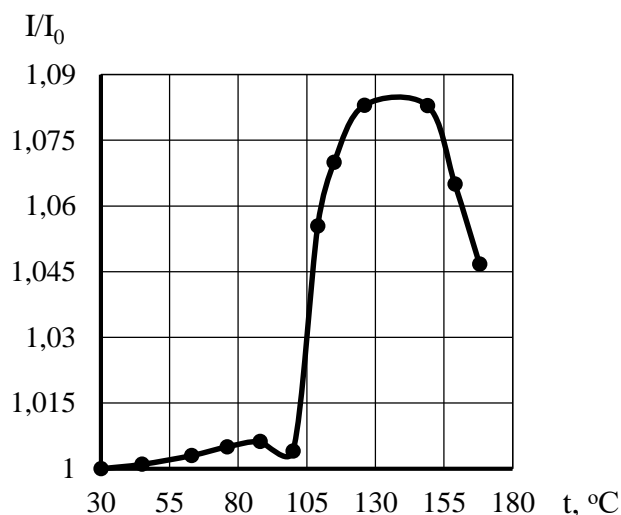


Рисунок 3 – График зависимости интенсивности сигнала ЭПР свободных радикалов образца концентратов асфальтенов от температуры

Такой характер изменений, предположительно, связан с процессами температурной деструкции слабых углеродных связей с образованием свободных радикалов, а также их рекомбинацией в вязкой среде. Согласно гипотезе Ф.Г. Унгера, рост концентрации углеродных ПМЦ может быть обусловлен температурной генерацией стабильных свободных радикалов по обратимой реакции гомолитической диссоциации:



где R_1^{\bullet} , R_2^{\bullet} – стабильные свободные радикалы;

R_1R_2 – исходная молекула.

Предложена кинетическая модель, объясняющая механизм процессов генерации и рекомбинации ПМЦ в объеме среды, согласно которой скорость изменения концентрации ПМЦ зависит от трех процессов:

$$W_{CR} = W_{s-t} + W_{des} - W_{rec}, \quad (2)$$

где W_{CR} – скорость изменения концентрации углеродных ПМЦ;

W_{s-t} – скорость синглет-триплетных переходов;

W_{des} – скорость деструкции химических связей;

W_{rec} – скорость рекомбинации парамагнитных центров.

В соответствии с теорией радикальных реакций, процессы генерации радикалов и синглет-триплетных переходов описываются уравнениями первого порядка, а процесс накопления и рекомбинации радикалов в жидкой фазе является диффузионно-контролируемым и определяется “клеточным эффектом”. С учетом этих процессов, запишем (2) в виде дифференциального неоднородного уравнения относительно концентрации радикалов:

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = k_{0s-t} C_R e^{-E_{s-t}/RT} + k_{0des} C_M e^{-E_{des}/RT} - \frac{2RT C_R^2}{3000\eta}, \quad (3)$$

где C_R – концентрация углеродных радикалов, моль/л;

t – время термообработки, с;

k_{0s-t} – эфф. предэкспонента константы скорости синглет-триплетных переходов, c^{-1} ;

C_R – концентрация углеродных ПМЦ, моль/л;

E_{s-t} – энергия активации синглет-триплетных переходов, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);

T – температура, К;

k_{0des} – эфф. предэкспонента константы скорости деструкции связей, c^{-1} ;

C_M – начальная концентрация молекул, склонных к распаду, моль/л;

E_{des} – энергия активации деструкции связей, кДж/моль;

η – вязкость, Па · с.

Решение уравнения (3) показывает нелинейный характер изменения концентрации углеродных ПМЦ с ростом температуры и времени термообработки:

$$C_R = \frac{750\eta k_{0s-t} e^{-E_{s-t}/RT} - 10 \operatorname{tg}\left(\frac{t(-15 k_{0des} C_M \eta R T e^{-E_{des}/RT} - 5625\eta^2 k_{0s-t}^2 e^{-2E_{s-t}/RT})}{150\eta}\right)}{RT}. \quad (4)$$

Учитывая многокомпонентный характер среды, построим график зависимости (4) исходя из общих предположений. Полагая константу скорости деструкции химических связей k_{des} и константу скорости синглет-триплетных переходов k_{s-t} диффузионно-контролируемыми, предположим их порядок: 10^{-6} – $10^{-4} c^{-1}$, оценим эффективные предэкспоненты констант скоростей деструкции химических связей k_{0des} и константу скорости синглет-триплетных переходов

k_{0s-t} как 10^8-10^{10} и $10^{-5}-10^{-3}$ соответственно. Энергия активации синглет-триплетного перехода аналогичных исследуемым объектам составляет 0,067 эВ, а энергию активации разрыва слабых химических связей для молекул асфальтенов и смол оценим как 145 кДж/моль. Концентрацию молекул, склонных к диссоциации на радикалы можно приблизительно принять через суммарную концентрацию молекул, содержащих слабые С-С связи (смолы и асфальтены), по данным анализа группового состава $C_M \approx 55$ моль/л. В качестве вязкости среды используем экспериментальные значения. Характер зависимости концентрации ПМЦ от температуры похож на результаты эксперимента (Рисунок 4): резкий рост концентрации ПМЦ в области температур 100–130 °С (373–403 К), при дальнейшем возрастании температуры наблюдается спад концентрации ПМЦ, связанный предположительно с усилением рекомбинационных процессов в результате увеличения столкновения частиц и снижения вязкости. При этом концентрация углеродных ПМЦ практически не зависит от времени термообработки.

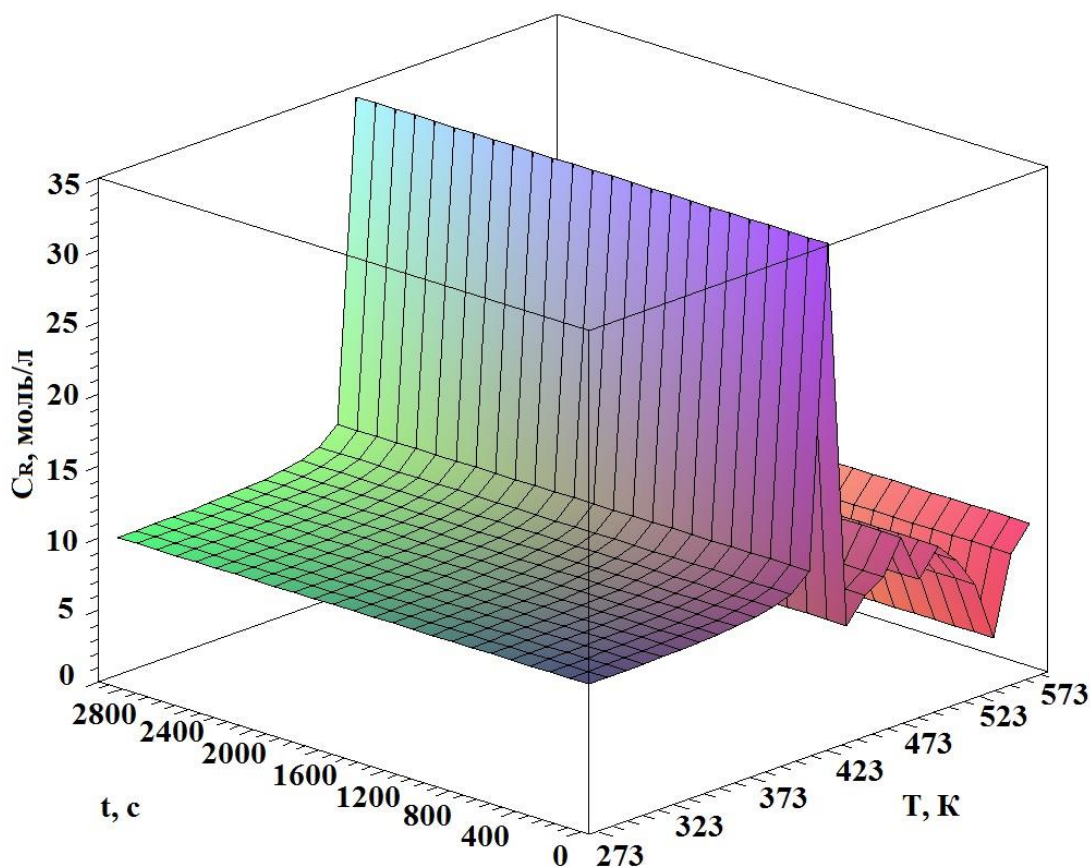


Рисунок 4 – Взаимосвязь концентрации углеродных ПМЦ с температурой и продолжительностью температурного воздействия

Таким образом, с представлением кинетики радикальных реакций обоснован механизм электропроводности концентратов асфальтенов. Температурные эффекты удельной электропроводности объясняются обратимым фазовым переходом, который связан с генерацией и рекомбинацией стабильных свободных радикалов в структуре асфальтенов. Разработанная модель дает возможность прогнозировать диапазоны изменения электропроводящих свойств наполнителей композиционных материалов в зависимости от температуры и времени термообработки.

В четвертой главе по результатам исследования явления фазового перехода «диэлектрик – полупроводник» предложено использовать концентраты асфальтенов в качестве терморезистивных материалов. Для стабилизации структуры и увеличения числа циклов нагрева-охлаждения, в результате которых будут сохраняться требуемые свойства терморезистивного материала, была проведена серия экспериментов по получению композиционных материалов на основе гудрона западносибирской нефти и ПЭВД. В интервале содержания ПЭВД в композиционном материале 0–5 % мас. электропроводность составляет 10^{-11} – 10^{-10} Ом⁻¹ · м⁻¹ (Рисунок 5).

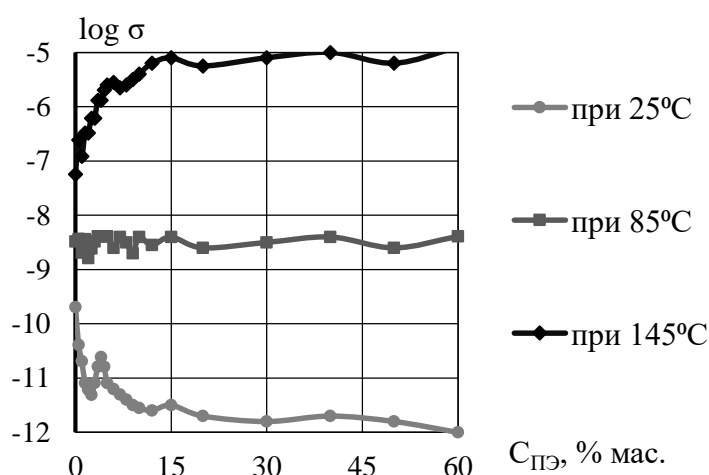


Рисунок 5 – Влияние содержания ПЭВД на электропроводность получаемого композиционного материала

Дальнейшее повышение содержания ПЭВД от 5 до 20 % мас. приводит к формированию твердого материала (температура размягчения около 90 °С) с

электропроводностью при 25 °С около $5 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (Рисунок 5). При содержании ПЭВД свыше 20 % мас. наблюдается стагнация изменения свойств с ростом содержания ПЭВД.

Надмолекулярная структура получаемого материала исследована методом АСМ на воздухе в полуконтактном режиме с использованием кремниевого зонда с закругленным радиусом 10 нм. Результаты (Рисунок 6 а) свидетельствуют о формировании объемной сверхрешетки из глобул ПЭВД при концентрации до 5 % мас. При этом диаметры глобул варьируются в пределах от 50 до 500 нм. При содержании ПЭВД 10 % мас. (Рисунок 6 б) в образце образуются укрупненные полимерные глобулы диаметром 0,05–2 мкм, что указывает на усиление процесса агрегации глобул ПЭВД с ростом его концентрации и инверсию фаз с увеличением содержания ПЭВД. Наличие структурных изменений материала при увеличении содержания ПЭВД от 5 до 10 % мас. подтверждается также наличием характерного максимума на графике зависимости диэлектрической проницаемости композита от содержания ПЭВД (Рисунок 7).

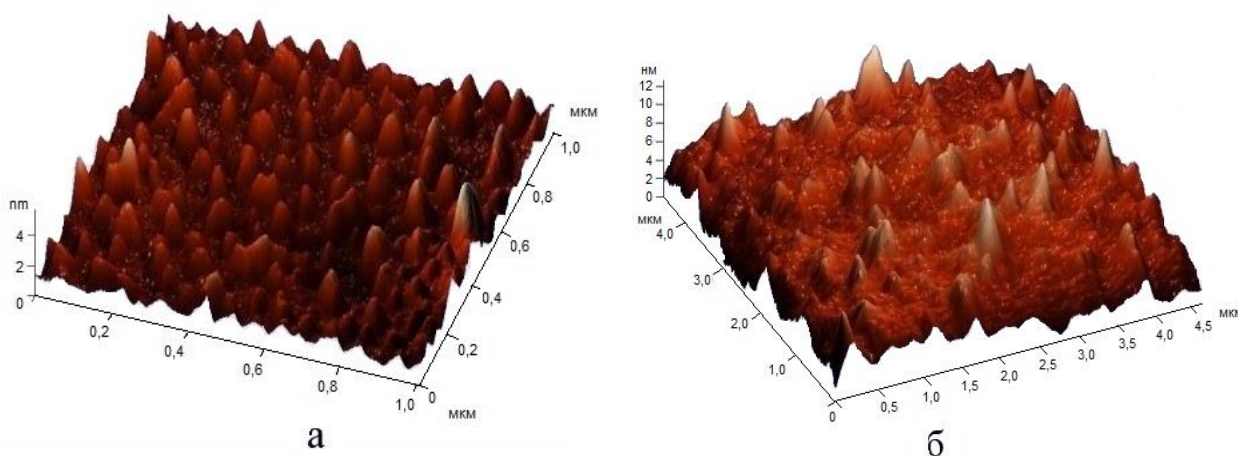


Рисунок 6 – Топографические изображения структуры композита с содержанием ПЭВД 5 (а, разрешение 1 мкм) и 10 (б, разрешение 4 мкм) % мас.

С целью регулирования средней температуры размягчения и электрофизических свойств исследованы эффекты пластификации получаемого композиционного материала путем введения в состав масляной нефтяной фракции кунгурской нефти с температурой кипения 480–500 °С. Выбор пластификатора обусловлен большим количеством парафиновых углеводородов и, как следствие, хорошей совместимостью с ПЭВД.

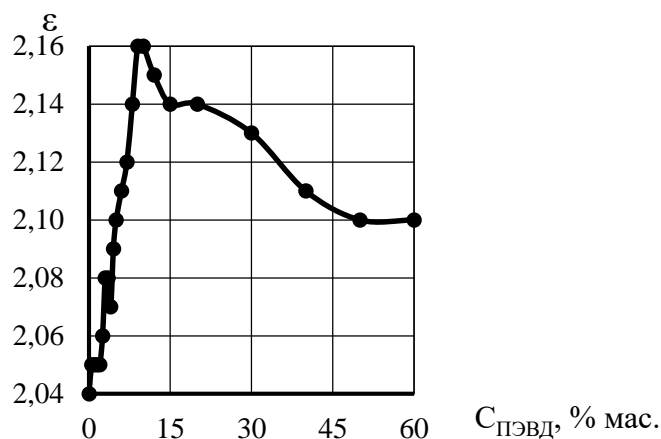


Рисунок 7 – Зависимость диэлектрической проницаемости композиционного материала от содержания ПЭВД

На Рисунке 8 видно, что электропроводность возрастает с увеличением содержания вводимого пластификатора, затем, убывает в интервале 40–60 % мас.

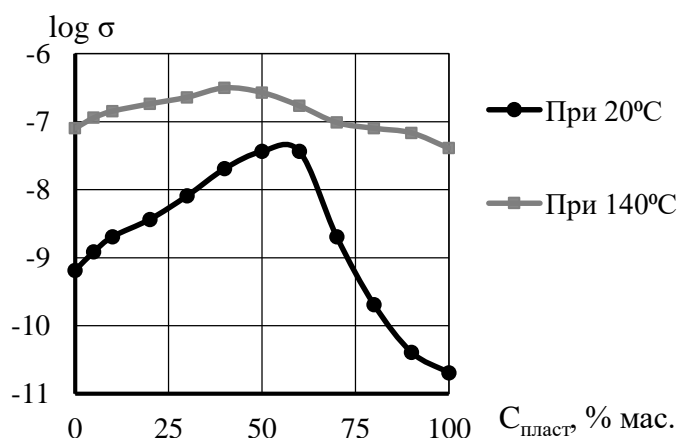


Рисунок 8 – Зависимость электропроводности композиционного материала от содержания пластификатора

На основании результатов экспериментов разработаны технологические приемы получения композиционных материалов с заданными электрофизическими свойствами на основе гудрона и ПЭВД с применением эффектов пластификации. Получение композиционного материала с заданными электрофизическими свойствами осуществляют в две стадии. На первой стадии получают концентрата ПЭВД в гудроне. Реактор для получения концентрата Р1 – типовой химический реактор для вязких сред с рубашкой для обогрева и рамной мешалкой (Рисунок 9). Рабочая температура в Р1 200–220 °С. Гудрон из ёмкости Е3 при температуре не ниже 130–140 °С насосом Н2 подается в реактор-смеситель Р1, включается циркуляция теплоносителя через рубашку. Далее включается

мешалка и из бункера с дозатором E1 через дезинтегратор D1 добавляется заданное количество ПЭВД. Температура в P1 доводится до 220 °С для полного растворения полимера. На втором этапе осуществляется получение товарных продуктов с комплексом электрофизических свойств. Полученный на первой стадии концентрат подаётся в реактор P2. К вводимому в реактор концентрату добавляется дополнительное количество гудрона и, при необходимости, пластификатор из емкости E2 насосом H1. Пластификатор хранится в емкости E2 при температуре 80 °С. Перемешивание компонентов производится до достижения полной гомогенности системы и соответствия требуемым показателям. При соответствии показателей качества нормативным требованиям готовая продукция откачивается насосом H3. Для создания азотной «подушки» рекомендуется применение комплектных мембранных газоразделительных установок с отдувом газов на санитарный скруббер, орошаемый дизтопливом.

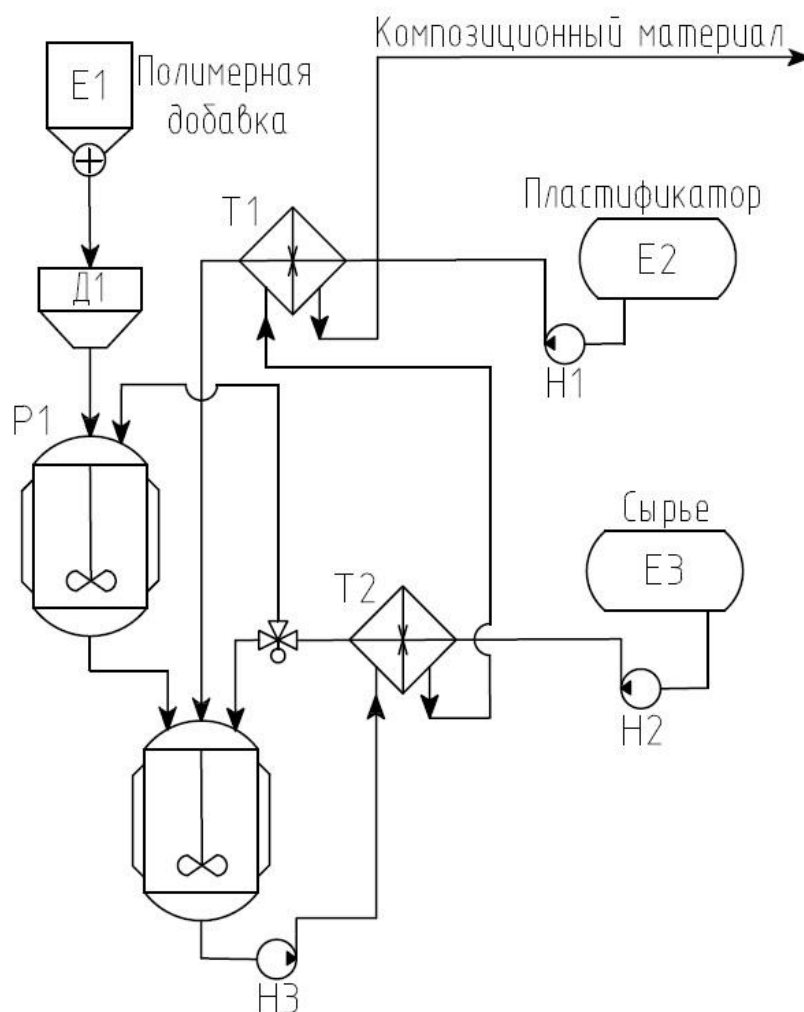


Рисунок 9 – Технологическая схема установки для получения электропроводящего композиционного материала

В Таблице 2 приведен материальный баланс процесса получения композиционного материала с искомыми свойствами.

Таблица 2 – Материальный баланс процесса получения композита

Приход			Расход		
Сырье	Количество, г	%	Продукты	Количество, г	%
ПЭВД	50,0	5,00	Композит	968,6	96,86
Гудрон	750,0	75,00	Потери	31,4	3,14
Пластификатор	200,0	20,00	Итого	1000,0	100,00
Итого	1000,0	100,00			

Потери в процессе получения композиционного материала происходят за счет испарения легких углеводородов, неизбежно содержащихся в небольших количествах в остатках процессов переработки нефти. Эксплуатационные свойства получаемых материалов сходятся в пределах партии. Разработанные материалы рекомендованы к внедрению в ООО «НТЦ «Энергоавтоматизация».

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 В различных по природе и составу концентратах асфальтенов обнаружена взаимосвязь электропроводности с групповым, химическим составом и температурой. В диапазоне температур 25–165 °С обнаружен резкий скачок удельной электропроводности на 5–6 порядков от 10^{-12} до $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что свидетельствует о фазовом переходе «диэлектрик-полупроводник», который также характеризуется ростом концентрации углеродных парамагнитных центров, размягчением материала, ростом тангенса диэлектрических потерь и существованием максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Подобное изменение электрофизических свойств концентратов асфальтенов свидетельствуют о возможности их применения в качестве терморезистивных материалов с широким диапазоном электропроводящих свойств.

2 Для всех исследованных образцов концентратов асфальтенов подтверждается гипотеза о связи концентрации углеродных парамагнитных центров с электропроводящими свойствами. Разработана кинетическая модель изменения концентрации углеродных парамагнитных центров. Разработанная модель

дает возможность прогнозировать диапазоны изменения удельной электропроводности концентратов асфальтенов в зависимости от температуры и времени термообработки.

3 На основе явления фазового перехода «диэлектрик-полупроводник» разработаны терморезистивные композиционные электропроводящие материалы на основе гудрона западносибирской нефти и полиэтилена высокого давления.

4 По зависимостям удельной электропроводности композитов от температуры и состава разработана методика получения материалов на основе гудрона западносибирской нефти и полиэтилена высокого давления, обеспечивающая заданную электропроводность композита в диапазоне 10^{-12} – $3,7 \cdot 10^{-8}$ при 20 °С путем варьирования соотношения компонентов и добавок нефтяных масляных фракций в качестве пластификатора.

5 Разработана технология получения электропроводящих композитов на основе гудрона западносибирской нефти и полиэтилена высокого давления, преимуществом которой является сокращение расходов на проектирование и монтаж за счет применения типового оборудования, а также снижение себестоимости продукции за счет использования отходов полимеров. Разработанные материалы рекомендованы к внедрению в ООО «НТЦ «Энергоавтоматизация» (г. Уфа).

Содержание работы опубликовано в следующих научных трудах:

- в рецензируемых журналах в соответствии с перечнем ВАК Минобрнауки России

1 Дезорцев, С.В. Влияние природы углеводородных растворителей на результаты деасфальтизации остатка висбрекинга гудрона западносибирской нефти / С.В. Дезорцев, **А.М. Петров** // Башкирский химический журнал. – 2016. – № 1. – С. 70-77.

2 **Петров, А.М.** Электрофизические свойства асфальтенсодержащих аморфных органических материалов. / **А.М. Петров**, М.Ю. Доломатов, О.Л. Рыжиков, Р.З. Бахтизин // Материаловедение. – 2015. – № 2. – С. 15-18.

3 Доломатов, М.Ю. Особенности фазовых переходов «диэлектрик-полупроводник» в многокомпонентных органических спиновых стеклах / М.Ю. Доломатов, **А.М. Петров**, О.Л. Рыжиков, Р.З. Бахтизин // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2015. – № 1. – С. 117-123.

4 Долوماتов, М.Ю. Электрофизические свойства высокомолекулярных углеводородных фракций / М.Ю. Долوماتов, **А.М. Петров**, О.Л. Рыжиков, Р.З. Бахтизин // Вестник БашГУ. – 2015. – №3. – С. 826-831.

5 Петров, А.М. Влияние природы углеводородных растворителей на результаты деасфальтизации гудрона западносибирской нефти / **А.М. Петров**, С.В. Дезорцев // Башкирский химический журнал. – 2014. – № 2. – С. 28-37.

6 Дезорцев, С.В. Особенности переработки высококипящих фракций и остатков нефтяных дисперсных систем / С.В. Дезорцев, **А.М. Петров**, Ю.В. Красильникова, О.В. Органюк // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 3. – С. 148-150.

- патенты

7 Терморезистивный материал на основе асфальта пропановой деасфальтизации: Патент РФ 2556876 H01C7/00 / М. Ю. Долوماتов, **А.М. Петров**, Ю.В. Челноков, Э.А. Юсупов, Р.З. Бахтизин; Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет. – № 2014103094; заявл. 29.01.2014; опубл. 20.07.2015, Бюл. № 20.

8 Автоматизированный измерительный комплекс электрофизических свойств высокоомных материалов: Полезная модель РФ 154974 G01R 19/25 / О.Л. Рыжиков, И.Н. Сафаргаллин, **А.М. Петров**, М.Ю. Долوماتов; Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет. – № 2015100553; заявл. 12.01.2015; опубл. 20.09.2015, Бюл. № 26.

- в международных научных базах данных Scopus и Web of Science

9 Dolomatov, M.Yu. Low-temperature thermal decomposition of heavy petroleum distillates: interconnection between the electrical properties and concentration of paramagnetic centers / M.Yu. Dolomatov, M.R. Gafurov, **A.M. Petrov**, A.A. Rodionov, G.V. Mamin, L.M. Gonzalez, A.V. Vakhin, R.Z. Bakhtizin, I.R. Khairudinov, S.B. Orlinskii // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 155. – p. 82-90.

10 Gafurov, M.R. EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes' aggregation / M.R. Gafurov, M.A. Volodin, **A.M. Petrov**, A.A. Rodionov, A.T. Sorokina, A.V. Vakhin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii // Journal of Petroleum Science and Engineering – 2018. – V. 166. – p. 363-368.

11 Шуткова, С.А. Структурно-химические характеристики модельных молекулярных фрагментов нефтяных смол / С.А. Шуткова, М.Ю. Долوماتов, **А.М. Петров**, М.М. Долوماتова, И.Р. Хайрудинов // Журнал структурной химии. – 2018. – № 3. – С. 573 – 578.

12 Dolomatov, M.Yu. Asphaltenes as new objects for Nanoelectronics / M.Yu. Dolomatov, **A.M. Petrov**, R.Z. Bakhtizin, M.M. Dolomatova, S.A. Shutkova, E.A. Kovaleva, N.Kh. Paymurzina // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 195. – p. 29-32.

13 Dolomatov, M.Yu. Concentration of paramagnetic centers at low-temperature thermal destruction of asphaltenes of heavy petroleum distillates / M.Yu. Dolomatov, A.A. Rodionov, **A.M.**

Petrov, M.R. Gafurov, A.A. Rodionov, S.B. Orlinskii, T.B. Biktagirov, S.O. Makarchikov // *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal.* – 2016. – № 1. – p. 1-7.

14 **Petrov, A.M.** Features of temperature dependence of electrical conductivity in multicomponent organic spin glasses / **A.M. Petrov, M.Yu. Dolomatov, R.Z. Bakhtizin, O.L. Ryzhikov, I.R. Khairudinov** // *Inorganic materials: applied research.* – 2016. – № 7. – p. 453-457.

- в других изданиях и материалах научно-технических конференций

15 **Бадретдинов, Б.Р.** Температурные особенности электропроводности высококипящих углеводородных дистиллятов / **Б.Р. Бадретдинов, К.А. Гильманшина, А.М. Петров** // *Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники*, Уфа, 2018. – С. 84-85.

16 **Dolomatov, M.Yu.** Structure and electro physical properties of materials based on nanoparticles of oil asphaltenes / **M.Yu. Dolomatov, R.Z. Bakhtizin, A.M. Petrov, S.A. Shutkova, K.F. Latipov, Z.Z. Ishniyazov, N.H. Paymurzina** // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials.* – 2017. – № 1. – p. 74-80.

17 **Петров, А.М.** Влияние группового состава на электропроводность тяжелых нефтяных остатков / **А.М. Петров, М.Ю. Долوماتов, И.Р. Хайрудинов, В.А. Колбин** // *Нефтегазопереработка, Уфа, 2017.* -С. 139-140.

18 **Петров, А.М.** Фазовые переходы электропроводности в нефтяных битумах / **А.М. Петров, М.Ю. Долوماتов, О.Л. Рыжиков, Р.З. Бахтизин, И.Р. Хайрудинов** // *Нефтегазопереработка, Уфа, 2016.* -С. 64-66.

19 **Петров, А.М.** Особенности спектров ЭПР органических полупроводников на основе нефтяных асфальтенов / **А.М. Петров** // *Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники*, Уфа, 2016. - С. 159-160.

20 **Петров, А.М.** Особенности электропроводности нефтяных асфальтенов / **А.М. Петров, М.Ю. Долوماتов, И.Р. Хайрудинов** // *Нефтегазопереработка, Уфа, 2015.* - С. 145-146.

21 **Петров, А.М.** Вольтамперные характеристики парамагнитных органических материалов / **А.М. Петров** // *Межрегиональная школа-конференция «Теоретические и экспериментальные исследования в конденсированных средах»*, Уфа, 2014. - С. 69-70.