

УДК 624.131.414.3:(553.611.6 + 678.744.842)

Ю.Г. Федоренко, А.Н. Розко, О.Ч. Туронок, Е.В. Дяченко

НАНОКОМПОЗИТЫ ВНЕДРЕНИЯ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МИНЕРАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ

Приведена информация о синтезе глинополимерных нанокomпозитов, содержащих более 50 % бентонитовой глины, а также об особенностях свободного набухания частиц нанокomпозитов. В результате замещения Ca^{2+} и Mg^{2+} ионом Na^+ в структуре монтмориллонита молекулы акриламида легче входят в межслоевое пространство кристаллитов этого минерала, формируя нанокomпозит внедрения. Частицы последнего имеют степень набухания в воде более 100 г/г и длительное время сохраняют свойство набухания при циклическом высушивании.

Введение и постановка задачи. Новые материалы на основе глин и полимеров — (нано)компози́ты разработаны несколько десятилетий назад. Неослабевающий интерес к синтезу этих материалов обусловлен их свойствами, во многом превосходящими свойства исходных компонентов.

Количество минеральной компоненты (глины) в нанокomпозитах обычно составляет 4–10 % [5, 6]. Нанокomпозиты с высоким содержанием минеральной компоненты (50 % и выше) изучены меньше, хотя практический интерес к ним обусловлен их более низкой стоимостью (минеральная компонента на порядок дешевле, чем органическая), широким диапазоном реологических и сорбционных характеристик, возможностью при синтезе вводить в композит вещества с заранее обусловленными свойствами.

Для создания геохимических или гидроизолирующих барьеров длительного функционирования с использованием нанокomпозитов, по-видимому, более пригодны материалы с высоким содержанием минеральной компоненты (бентонитовой глины), поскольку с течением времени органическая компонента (полимер) может деструктурироваться и разрушаться.

Изучение синтеза глинополимерных нанокomпозитов (ГПК) с высоким содержанием бентонитовой глины, а также особенности сво-

бодного набухания частиц этих нанокomпозитов определили **цель** данной работы.

Объекты и методы изучения. В опытах использованы природные и активированные углекислым натрием образцы бентонитовой глины (бентонита) Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин Украины. Из активированных образцов была выбрана марка бентонита ПБА-20 как наиболее стабильная по показателям качества.

На рентгенограммах образцов бентонита присутствуют отражения монтмориллонита в Са, Mg-форме, а также слабые по интенсивности отражения кальцита и кварца, что свидетельствует об относительно небольшом количестве этих примесей в образцах.

В качестве органической компоненты выбран акриламид (КНР), а сшивающего агента — N, N' -метиленабисакриламид. Кислотно-восстановительные условия проведения свободнорадикальной полимеризации создавали с помощью персульфата аммония и аскорбиновой кислоты.

В исходных суспензиях отношение бентонита к воде составляло 1 : 4, бентонита к акриlamиду — от 1 : 1 (50 %) до 1,7 : 1 (63 %), N, N' -метиленабисакриламида к акриlamиду — от 1 : 22 до 1 : 28. Суспензию активированного углекислым натрием бентонита нейтрализовали акриловой кислотой до значения рН ~5,5.

После внесения водных растворов персульфата аммония и аскорбиновой кислоты при температуре 18–20 °С в суспензии начиналась

полимеризация. Она происходила с выделением тепла, образцы в зависимости от соотношения между компонентами разогревались до 33–60 °С.

Заполимеризованные образцы высушивали при температуре 30–40 °С и дробили на частицы. Их использовали для изучения свободного набухания в воде или водных растворах, оцениваемого по степени набухания:

$$\alpha = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{исх}}}{m_{\text{исх}}},$$

где α — степень набухания (г/г), $m_{\text{исх}}$ — масса исходных (сухих) частиц, $m_{\text{наб}}$ — масса набухших частиц.

Для получения зависимости степени набухания от массы образцов частицы нанокompозита массой около 20 и 65 мг по шесть штук погружали в дистиллированную воду. Спустя некоторое время их извлекали, обсушивали на фильтровальной бумаге и поочередно взвешивали. Среднюю массу частиц вычисляли при $P = 0,95$. Затем эти частицы вновь погружали в воду, где они продолжали набухать до следующего взвешивания.

Циклическое набухание — высыхание изучали таким образом. Частицы массой около 20 и 65 мг (по шесть штук) помещали в дистиллированную воду для свободного набухания в течение трех часов. Оно составляло примерно 50 % от максимальной (равновесной) степени набухания. После извлечения и взвешивания частицы высушивали до первоначальной массы, после чего снова опускали в воду и цикл повторялся.

Основным для изучения структуры нанокompозитов был метод порошковой рентгеновской дифрактометрии. Было определено базальное межплоскостное расстояние, которое служит функцией состава и состояния внедренного (интеркалированного) в кристаллит мономера или его отсутствия в межслоевом промежутке.

Результаты и их обсуждение. Известно [1–3], что в монтмориллоните молекулы воды в межслоевых промежутках кристаллитов образуют мономолекулярные слои в виде гексагональных сеток. Каждый дополнительный мономолекулярный слой воды может увеличивать общую толщину пакета примерно на 2,78 Å, если молекулы воды располагаются над центрами кислородных атомов и приблизительно на 1,78 Å над центрами оснований кремнекислородных тетраэдров.

Постепенное увеличение относительного давления паров воды в адсорбционной приставке к рентгеновскому дифрактометру [3] позволило показать, что в процессе адсорбции паров воды регистрируемое по положению базального отражения (001) межплоскостное расстояние для Са-формы монтмориллонита непрерывно увеличивается за счет беспорядочного чередования слоев, принадлежащих последовательным гидратациям монтмориллонита. При низких значениях давления водяного пара межплоскостное расстояние в Са-форме монтмориллонита уменьшается до 14,5 Å. Это значение соответствует двум слоям молекул воды в межслоевом пространстве.

В монтмориллоните, содержащем катионы Na^+ , в межслоевом пространстве кристаллитов располагается один слой молекул воды ($d_{001} = 12,5$ Å), введение второго молекулярного слоя воды происходит при более высоком относительном давлении паров воды. Межплоскостное расстояние Na-монтмориллонита возрастает до 15,2 Å. Дальнейшее поглощение воды Na-монтмориллонитом характеризуется увеличением межплоскостного расстояния до 18,2 Å [2] и даже до 20,4 [3]. В этом случае в межплоскостном пространстве располагаются три-четыре слоя молекул воды.

Во время высыхания насыщенных водой образцов уже при 20 °С происходит уменьшение межплоскостного расстояния до 12,6 Å для Na-формы и до 14,6 — для Са-формы монтмориллонитов.

При 50 °С межплоскостное расстояние в Na-монтмориллоните уменьшается до 12,03 Å, а при 80 °С появляется фаза с $d = 9,8$ Å, что соответствует полностью дегидратированным слоям [2]. При тех же значениях температуры межплоскостное расстояние в Са-монтмориллоните смещается с 14,6 до 12,6 Å, а далее — до 12,03 Å. Полностью дегидратированные слои с $d = 9,8$ Å образуются при 130 °С.

При рентгеновском изучении глинополимерной суспензии установлено внедрение молекул акриламида в межслоевое пространство кристаллитов Са-, Mg-монтмориллонита. На дифрактограмме появляется отражение с $d/n = 18,3$ Å, одновременно отражение монтмориллонита исчезает. Так как для изучения с помощью методов порошковой дифрактометрии образцы предварительно высушивали при температуре 23 ± 2 °С, то часть акриламида, которая не вошла в межслоевое простран-

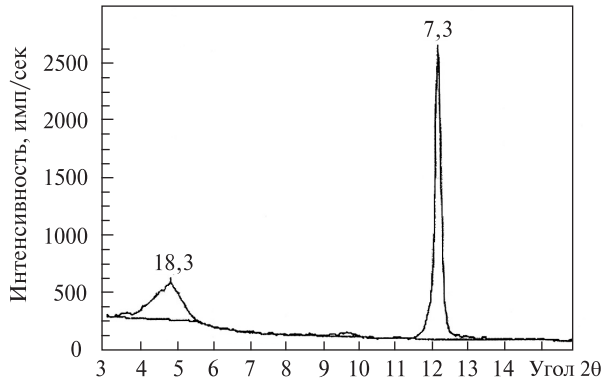


Рис. 1. Увеличение межплоскостного расстояния в кристаллитах Са-формы монтмориллонита с 14,3 до 18,3 Å при внедрении в межслоевое пространство молекул акриламида. Рефлекс с $d/n = 7,3$ Å принадлежит акриламиду

Fig. 1. Increase of the interplanar spacing in crystallites of the Ca-form of montmorillonite from 14.3 to 18.3 Å by intrusion of acrylamide molecules into the interlaminar space. $d/n = 7.3$ Å reflection corresponds to acrylamide

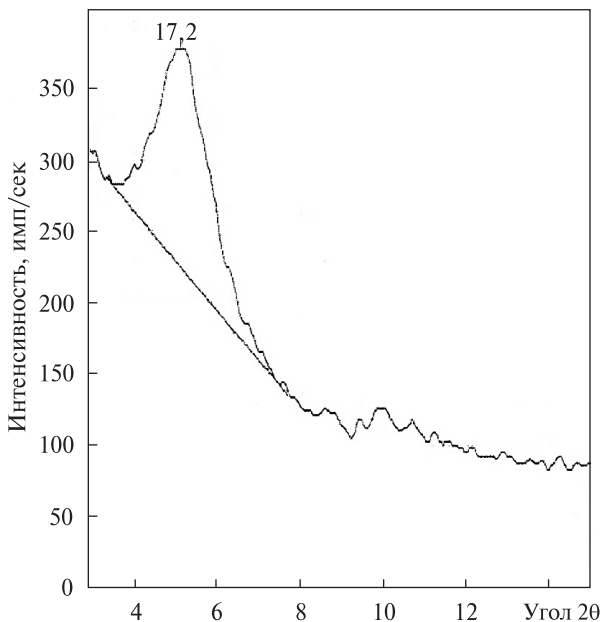


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы образца монтмориллонит-акриламидного соединения внедрения, прогретого при 118 °С в течение 25 ч

Fig. 2. Fragment of the diffraction pattern of a montmorillonite-acrylamide intercalation compound heated at 118 °C during 25 hours

во, выкристаллизовалась из раствора, о чем свидетельствует появление отражений с $d/n = 7,3$ Å (рис. 1). В межслоевом пространстве молекулы акриламида, вероятнее всего, размещаются в два слоя, что увеличивает межплоскостное базальное расстояние до 18,3 Å.

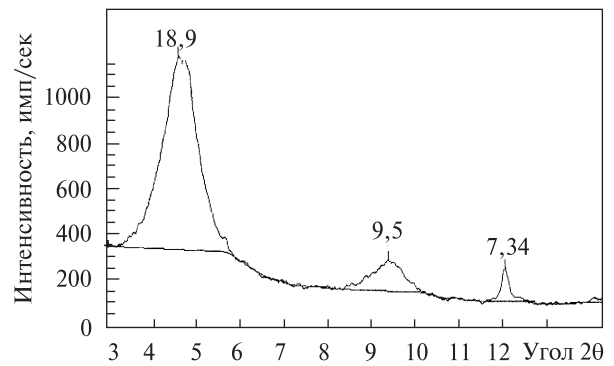


Рис. 3. Увеличение интенсивности дифракционного рефлекса при внедрении акриламида в межслоевое пространство кристаллитов Na-формы монтмориллонита

Fig. 3. Increase of diffraction reflection intensity at intrusion of acrylamide into the interlaminar spacing of crystallites of Na-form of montmorillonite

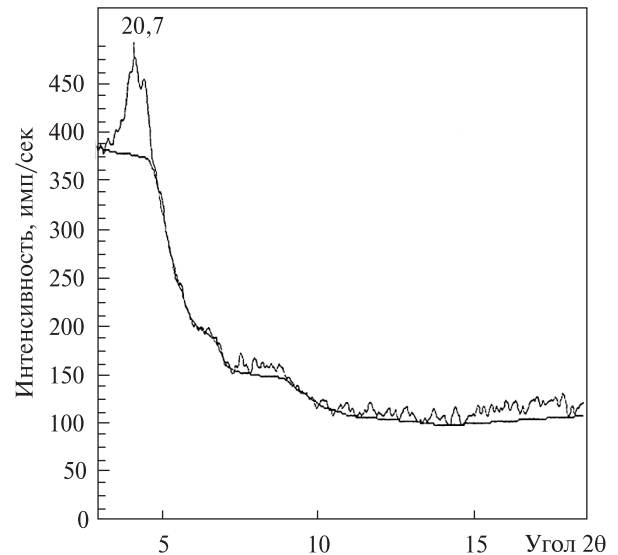


Рис. 4. Изменение межплоскостного расстояния в монтмориллонит-акриламидном соединении внедрения с 18,9 до 20,7 Å при полимеризации акриламида

Fig. 4. Change of the interplanar spacing in montmorillonite-acrylamide intercalation compound from 18.9 to 20.7 Å at polymerization of acrylamide

По-видимому, вместе с молекулами акриламида в межслоевом пространстве располагается некоторое количество молекул воды, которая во время прогрева при 118 °С в течение 25 ч удалялась из межслоевое пространство, а межплоскостное расстояние уменьшалось до 17,2 Å (рис. 2). При указанных значениях температуры акриламид плавится и остывая не формирует кристаллической структуры (на фрагменте дифрактограммы отсутствует отра-

Таблица 1. Степень набухания частиц глинополимерного нанокompозита массой 25 мг при соотношении бентонита и акриламида 1 : 1

Table 1. Degree of swelling of 25 mg polyacrylamide-clay nanocomposites with the bentonite : acrylamide ratio equal to 1 : 1

Продолжительность набухания, мин	30	120	1260	1560	2870	21247 ± 1129*
Степень набухания, г/г	5,8 ± 0,7	30,8 ± 3,9	157,1 ± 17,9	169,4 ± 16,0	178,1 ± 12,1	232,1 ± 12,7*

Примечание. *Результат рассчитывался аналитически при условии, что прирост массы за двое суток не превышал 0,5 %.

жение с $d/n = 7,3 \text{ \AA}$), что свидетельствует о сорбции части молекул акриламида поверхностью глинистых частиц.

Дифракционные исследования композитов на основе глинистых минералов и акриламида, содержащих около 10 % различных глинистых минералов, показали [6], что такие минералы, как палыгорскит, каолинит, слюда, в составе композитов остаются практически в неизменном виде. Базальные отражения вермикулита и Na-монтмориллонита исчезают. Это, по мнению авторов [6], свидетельствует о внедрении акриламида в межслоевое пространство, хотя дифракционных отражений от интеркалированных образцов не наблюдалось.

Изучение образцов, содержащих более 50 % бентонита, позволило однозначно наблюдать внедрение акриламида в межслоевое пространство монтмориллонита и на основании этого подтвердить возможность вхождения молекул акриламида в межслоевое пространство [4], а также отнести полученные материалы к глинополимерным нанокompозитам внедрения.

Коммерческий бентонит марки ПБА-20 — это сухая смесь Ca, Mg-бентонита и углекислого натрия. В водной суспензии происходила замена Ca^{2+} и Mg^{2+} катионами Na^+ , которые внедрялись в межслоевое пространство вместе с молекулами воды. Межплоскостное расстояние увеличивалось до 16,1 Å. Введение в эту суспензию акриламида приводило к замене межслоевого Na^+ на молекулы акриламида.

На дифрактограмме высушенного образца интенсивность отражения от нанокompозита внедрения значительно превышает интенсивность отражения кристаллического акриламида (рис. 3).

Во время полимеризации происходит объемная сшивка молекул акриламида и акрилата натрия, не вошедшего в межслоевое пространство кристаллитов. Межплоскостное расстояние

Таблица 2. Степень свободного набухания частиц композита разной массы

Table 2. Degree of free swelling of composite particles with various masses

Время набухания, ч	Средняя масса частицы, мг	
	20,7 ± 1,1	64,3 ± 1,3
Степень набухания, г/г		
3,0	69,8 ± 7,0	32,4 ± 2,6
24,6	176,4 ± 6,0	129,5 ± 3,6
28,8	177,0 ± 4,8	131,0 ± 4,2
51,8	177,5 ± 4,4	136,4 ± 3,4
123,8	180,3 ± 5,4	162,6 ± 3,7
147,8	180,0 ± 4,5	157,6 ± 4,0
172,8	180,2 ± 4,4	157,6 ± 4,0
200,8	178,6 ± 4,5	157,7 ± 4,0
320,8	178,4 ± 4,6	160,4 ± 3,9

Таблица 3. Прирост степени набухания частиц разной массы при повторном увлажнении

Table 3. Increase in degree of various-mass particles after remoistening

Первичное набухание		Повторное набухание		Прирост степени набухания, %
Масса частицы, мг	Степень набухания, г/г	Масса частицы, мг	Степень набухания, г/г	
15	76,7	15	113,8	49,0
30	100,4	30	117,3	6,3
35	110,3	35	128,4	72,8
40	74,3	40	136,0	59,3
45	85,4	45	136,1	42,4

в кристаллитах увеличивается до 20,7–20,9 Å (рис. 4), что связано, по-видимому, с некоторой переориентацией молекул акриламида в межслоевом пространстве. В результате прогрева образцов при 95 °С в течение 3 ч межплоскостные расстояния практически не изменились. Предполагается, что при полимеризации глинистые пластинки работают как многофункциональные сшиватели [8], что во

Таблица 4. Степень набухания образцов ГПК разной массы при циклическом увлажнении — высыхании
 Table 4. Degree of swelling of polyacrylamide-clay nanocomposites with various mass under swelling — drying cyclicity conditions

Номер цикла	Масса образца, мг		Степень набухания, г/г	Масса образца, мг		Степень набухания, г/г
	сухого	набухшего		сухого	набухшего	
1	20,7	1338,3	63,7	65,2	2292,0	34,2
2	19,5	1923,3	97,6	62,2	3195,0	50,4
3	19,3	1833,3	94,0	63,3	3570,0	55,4
4	18,5	1743,3	93,2	58,2	3943,0	66,7
5	18,5	1728,3	92,4	61,0	3601,7	58,0
6	18,3	1718,3	92,9	58,5	3423,3	57,9
7	18,2	1568,0	85,2	57,3	3328,3	57,1
8	18,2	1443,3	76,3	57,7	3328,3	56,7
9	18,2	1098,0	59,3	56,2	3115,0	54,4

многим определяет свойства композитов и нанокompозитов.

Степень набухания зависит от многих факторов: соотношения между компонентами, скорости и объемной равномерности полимеризации, длительности контакта частиц с водой или растворами. Было установлено, что при соотношении бентонита и акриламида 1:1 можно получить нанокompозит со степенью набухания в воде больше 200 г/г (табл. 1). Максимальная степень набухания Na-формы бентонита в воде, например, составляла 18–20 г/г, а запolyмеризованного в этих условиях акриламида — 17–19. В морской воде набухание частиц нанокompозита существенно уменьшается, но все же превышает 10 г/г.

Степень набухания зависит и от массы частиц. Результаты измерений приведены в табл. 2, из которой видно, что в условиях статистически достоверного опыта ($P = 0,95$) степень набухания мелких частиц одного и того же образца больше, чем крупных.

Если набухшие частицы нанокompозита высушить, то при повторном свободном набухании степень набухания значительно увеличивается. В табл. 3 показано, что для частиц массой от 15 до 45 мг прирост степени набухания составляет 6–73 %. То есть во время первого свободного набухания до максимального значения происходит окончательное формирование взаимодействия полимерной сетки с глинистыми частицами. В процессе высушивания частиц до исходной массы оно фиксируется и воспроизводится в последующих циклах набухания — высыхания (табл. 4).

Для всех частиц отмечается, что после первого цикла степень набухания существенно увеличивается (почти в полтора раза).

К шестому циклу изменение степени набухания практически остается в рамках погрешности эксперимента, затем начинается потеря массы набухших образцов. От них откалываются мелкие частицы, которые учесть в эксперименте сложно.

Это явление можно объяснить двумя причинами. Во-первых, из-за неравномерности объемной полимеризации глинополимерного образца [7] между отдельными участками частиц возникает напряжение при набухании. Во-вторых, водопоглощение частицами начинается в поверхностном слое, который при этом увеличивается в объеме. Между этим слоем и слоем подстилающим возникают напряжения, происходят разрывы связей, количество которых увеличивается с каждым циклом, что приводит к разрушению образца.

Выводы. При получении нанокompозитов внедрения молекулы растворенного акриламида в водной суспензии бентонита замещают катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в межслоевом пространстве монтмориллонита, а также катионы Na^+ в бентонитах, активированных углекислым натрием. В этом случае молекулы акриламида легче проникают в межслоевое пространство и не удаляются в результате высушивания при 118 °С в течение 25 ч.

Кристаллы монтмориллонита с молекулами акриламида в межслоевом пространстве практически не расслаиваются, а при полимериза-

ции образцов встраиваются в объемную полимерную сетку, значительно повышая ее способность к увеличению объема при осмотическом проникновении молекул воды.

Обратная зависимость степени набухания от размера частиц нанокompозита, а также существенное повышение степени набухания частиц после первого свободного набухания могут иметь практическое значение для повышения влагоемкости рассматриваемых материалов.

Глинополимерные нанокompозиты внедрения на основе акриламида с высоким содержанием минеральной компоненты действительно имеют степень набухания более 100 г/г и длительно сохраняют цикличность набухания — высыхания. Это дает возможность применять нанокompозиты при гидроизоляции плоских перекрытий, экранировании захоронений токсических отходов, а также для повышения полевой влагоемкости и увеличения содержания продуктивной влаги в почве.

1. Грим Р.Е. Минералогия глин. — М. : Иностран. лит., 1956. — 454 с.
2. Хейров М.Б. Рентгенодиагностика монтмориллонита с учетом обменного комплекса и условий съемки рентгенограмм // Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. — М. : ВИМС, 1978. — С. 47—60.
3. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. — Киев : Наук. думка, 1976. — 92 с.
4. Jui-Ming, Shir-Joe Liou, Ya-Wen Chang. Polyacrylamide — clay nanocomposite materials prepared by polymerization with acrylamide as an intercalating agent // J. Appl. Polym. Sci. — 2004. — **91**, Is. 6. — P. 3489—3496.
5. Junping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft/attapulgite superabsorbent composite // Carbohydr. Polymers. — 2006. — **65**, Is. 2. — P. 150—158.
6. Junping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites. Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays // Reactive and Functional Polymers. — 2007. — **67**, Is. 8. — P. 737—745.
7. Mine Yenez Kizilay, Oguz Okay. Effect of swelling on spatial in homogeneity in poly (acrylamide) gels formed at various monomer concentrations // Polymer. — 2004. — **30**, Is. 8. — P. 2567—2576.
8. Yoshimi Tanaka, Jain Ping Gong, Yashihito Osada. Novel hydrogels with excellent mechanical performance // Progr. Polym. Sci. — 2005. — **30**, Is. 1. — P. 1—9.

Ин-т геохимии окруж. среды НАН и МЧС Украины, Киев

Поступила 27.07.2010

Ин-т физ. химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев

Медиц. ин-т Укр. асоц. народ. медицины, Киев

РЕЗЮМЕ. Наведено інформацію щодо синтезу глинополімерних нанокompозитів, що містять понад 50 % бентонітової глини, а також щодо особливостей вільного набухання частинок нанокompозитів. Унаслідок заміщення Ca^{2+} та Mg^{2+} іонами Na^+ у структурі монтморилоніту молекули акриламідру легше входять до міжшарового простору кристалітів цього мінералу, утворюючи нанокompозит проникнення. Ступінь набухання його частинок перевищує 100 г/г, вони тривалий час здатні зберігати властивість до набухання у випадку періодичного висушування.

SUMMARY. The practical interest to (nano)composites with high mineral component content (clay) results from its low price, wide spectrum of rheological characteristics, possibility to change some features of these materials by adding functional agents during the synthesis.

In the present work characteristics of synthesis of polyacrylamide-clay nanocomposites containing over 50 % of natural or activated bentonite clays (bentonites) from Cherkasy bentonite and palygorskite deposit in Ukraine were studied.

The organic component was presented by acrylamide (China), the cross-linking agent by N, N' -methylene-bisacrylamide; acid-reductive conditions for free radical polymerization were formed by adding persulfate ammonium and ascorbic acid.

The bentonite : water ratio in the source suspensions was 1 : 4, that of bentonite : acrylamide — from 1 : 1 (50 %) to 1.7 : 1 (63 %); N, N' -methylene-bisacrylamide : acrylamide — from 1 : 22 to 1 : 28. The bentonite suspension activated by sodium carbonate was neutralized by acrylic acid to pH ~5.5.

The samples were dried, crumbled up and studied by X-ray diffractometry before and after the synthesis. Free swelling was studied on 15—60 mg particles. The degree of swelling, which was numerically equal to the amount of water taken up by one gramme of dry nanocomposite particles, was calculated.

The X-ray data revealed that molecules of acrylamide in the source suspensions substitute Ca^{2+} and Mg^{2+} cations in the interlaminal space of crystalline grains of the main mineral of bentonite — montmorillonite as well as Na^+ cations in the activated bentonites. In the crystalline grains the interplanar spacing increases to 18.3 Å and after removal of water

from it the interplanar spacing decreases to 17.2 Å. In this case the molecules of acrylamide easier penetrate into the interplanar spacing and cannot be removed from it by 25-hour drying at 118 °C.

Crystalline grains of montmorillonite with acrylamide molecules in the interlaminar space are noted not to segregate but to form a volume polymer mesh forming intrusion nanocomposites during polymerization of the samples. It considerably increases the ability of the mesh to build up the volume during osmotic penetration of water molecules into it.

Inverse relationship between the degree of swelling and the size of particles of the nanocomposite was detected. It was also found that the degree of swelling of the particles dried after first free swelling increases considerably. These properties may have practical significance for increasing moisture capacity of the studied materials.

Intrusive polyacrylamide-clay nanocomposites based on acrylamide with high content of the mineral component have the degree of swelling over 100 g/g and durably preserve swelling-drying cyclicality. It allows using nanocomposites for hydroisolation of flat-slab decks, screening of toxic waste repositories and increasing of moisture capacity of fields, and building up of productive moisture in soil.