

УДК (549.69 : 678.744) : (543.3 : 631.414.3)

**Г.П. Задвернюк, Ю.Г. Федоренко, Г.П. Павлишин**

Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34а  
E-mail: zadvernyuk@ukr.net

## ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ВНЕДРЕНИЯ

---

Рассмотрено первичное и повторное поглощение воды и раствора, имитирующего жидкие отходы атомных станций, глинополимерными нанокompозитами внедрения, синтезированными на основе бентонита. Показано, что частицы глинополимерного нанокompозита более эффективно поглощают воду и солевые растворы по сравнению с частицами природного бентонита.

**Введение.** Глинополимерные нанокompозиты внедрения представляют интерес как в сфере научных исследований, так и в области практического применения. Последнее обусловлено новыми свойствами, которые приобретает система глина — полимер, образующаяся при полимеризации молекул акриламида в водной дисперсии глинистых частиц. Несмотря на то, что часть молекул входит в межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита, при полимеризации кристаллиты не расслаиваются, а встраиваются в полимерную сетку.

Известно, что введение глинистых частиц в полимерную сетку улучшает поглощающую способность нанокompозитов по отношению к воде и водным растворам [10], повышает механическую и термическую стабильность и т. д. [2, 4—9]. Кроме того, введение в полимеры глинопорошков снижает себестоимость производства суперабсорбентов и ускоряет получение новых материалов для специального применения.

Разнообразие глинистых минералов создает предпосылки различного их влияния на свойства глинополимерных нанокompозитов.

Так, например, введение 10 % аттапульгита в нанокompозит повышает водопоглощение растворов одновалентных катионов, добавка 10 % вермикулита и каолинита улучшает поглощение водных растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ , а нанокompозиты, содержащие 10 % Na обменной формы монтмориллонита, имеют большую скорость набухания. При этом исследовались частицы нанокompозитов в интервале 40—80 меш. Диапазон значений концентрации минеральной компоненты (глины) в нанокompозите — 10—40 % [10].

Одно из перспективных направлений практического применения нанокompозитов — набухающие вещества в барьерных материалах. Частицы нанокompозита для заполнения пор в песке, который является основным балластным материалом в гидроизолирующих барьерах, должны соответствовать размеру пор между частицами песка. Кроме того, с практической точки зрения заслуживают внимания нанокompозиты с высоким содержанием минеральной компоненты, поскольку последняя на порядок дешевле органической (полимера), а степень набухания частиц массой 25 мг таких нанокompозитов превышает 200 мл/г. Изучение поглощения воды и водных растворов образцами нанокompозитов с

размером частиц меньше 0,6 мкм и с высоким содержанием минеральной компоненты (более 60 %) определило цель данной работы.

**Объекты и методы исследования.** В качестве объекта исследовали образец нанокompозита внедрения (К-49), синтезированного методом свободнорадикальной полимеризации акриламида в водной суспензии бентонита. В сухом виде нанокompозит содержал, %: бентонит — 62,4; акриламид — 32,1; вспомогательные вещества (сода, *N,N'*-метиленабисакриламид, персульфат аммония и др.) — 5,5. При подготовке к синтезу в межслоевом пространстве кристаллитов монтмориллонита происходила замена  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  катионами  $\text{Na}^+$ , которые впоследствии заменялись молекулами акриламида [9].

Исследование процесса поглощения образцами воды и водных растворов проводили с помощью метода "Enslin", позволяющего изучать кинетику поглощения дисперсными образцами. Для этого использовали устройство, состоящее из фильтра "Шота", соединенного эластичной трубкой с пипеткой емкостью 5 мл и ценой деления 0,1 мм. Пипетку располагали горизонтально на одном уровне с керамической поверхностью фильтра "Шота". Перед началом измерений устройство заполняли дистиллированной водой или раствором. На керамическую поверхность фильтра помещали фильтровальную бумагу соответствующего размера. После полного поглощения фильтром определяли объем воды или раствора в пипетке  $V_1$ . На поверхность бумажного фильтра насыпали навеску глинополимерного нанокompозита массой 0,1 г с размером частиц 0,4–0,6 мкм, высушенного до постоянной массы при температуре  $105 \pm 1$  °С. Для уменьшения испарения воды верхнюю часть фильтра "Шота" накрывали чашкой Петри.

При проведении эксперимента через определенный промежуток времени определяли объем  $V_2$ . Поглощение  $\xi$  вычисляли по формуле:

$$\xi = \frac{V_2 - V_1}{m}, \quad (1)$$

где  $\xi$  — поглощение, мл/г;  $V_1$  — начальный объем жидкости в пипетке, мл;  $V_2$  — объем жидкости через определенный промежуток времени, мл;  $m$  — навеска нанокompозита, г.

Для вычисления скорости поглощения в первом приближении использовали уравне-

ние кинетики необратимых процессов [1]:

$$\xi(t) = \xi_{max} (1 - e^{-kt}), \quad (2)$$

где  $k$  — константа скорости процесса;  $\xi_{max}$  — максимальное поглощение.

В проведенных опытах было установлено, что поглощение жидкости по методу "Enslin" подчиняется зависимости:

$$\xi = \frac{t}{a + bt}, \quad (3)$$

где  $\xi$  — поглощение;  $t$  — время;  $a$ ,  $b$  — коэффициенты, зависящие от условий проведения опытов и единиц измерения. Коэффициент корреляции между экспериментальными и рассчитанными по уравнению 3 значениями составлял  $R = 0,995$ .

Используя эту зависимость рассчитывали максимальное поглощение, необходимое для вычисления константы скорости. За максимальное  $\xi_{max}$  принималось такое поглощение, которое за трое суток увеличивалось не более чем на 0,005 отн. ед.

**Результаты и обсуждение.** В таблице приведены результаты первичного и повторного поглощения воды частицами нанокompозита. После исследования первичного поглощения образец высушивали при комнатной температуре на фильтре "Шота", а затем измеряли повторное поглощение воды частицами нанокompозита.

Было установлено, что максимальное водопоглощение изучаемого образца, достигаемое через 18,1 сут от начала эксперимента, составило 69,45 мл/г, а максимальное повторное через 18,4 сут — 82,0 мл/г.

Повторное водопоглощение частицами массой менее 2 мг значительно превышает первичное, наблюдаемое в опытах по изучению свободного набухания моночастиц массой 15–45 мг [3]. По причине неравномерности в объеме и по времени полимеризации акриламида часть молекулярных цепочек оказываются деформированными и только при набухании они получают возможность занять наиболее низкоэнергетическую конфигурацию, а при высыхании частиц постепенно формировать такой слой на поверхности, который легче пропускает вглубь молекулы воды или растворенных веществ. Так как это явление наблюдается при размерах частиц меньше 0,6 мкм, то можно допустить, что при синтезе глинополимерных нанокompозитов центрами поли-

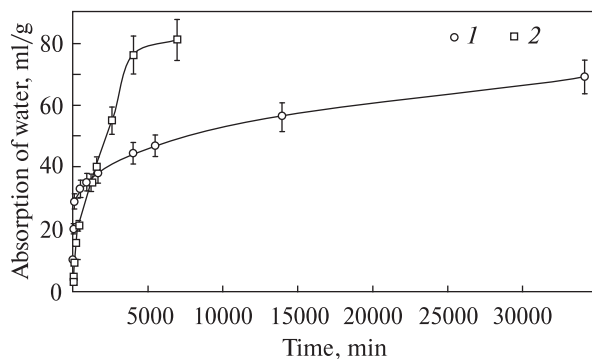


Рис. 1. Кинетики первичного (1) и повторного (2) водопоглощения частицами образца нанокompозита К-49  
Fig. 1. Kinetic of primary (1) and repeated (2) water absorption by particles of nanocomposite sample K-49

меризации акриламида являются кристаллиты или агрегаты, размер и количество которых будут определять свойства глинополимерных материалов.

После первичного водопоглощения образец для сушки не снимали с фильтра "Шота", т. е. для повторного набухания образец не разрушали, что, по-видимому, послужило причиной некоторой цементации образца сеткой полиакриламида и суспензией бентонита при сушке. Спустя некоторое время повторное водопоглощение развивается быстрее и опережает первичное (рис. 1).

Заметим, что эффект увеличения водопоглощения становится существенным после значительного первичного водопоглощения (>60 мл/г).

При контакте порошка нанокompозита с водой проникновение последней в образец

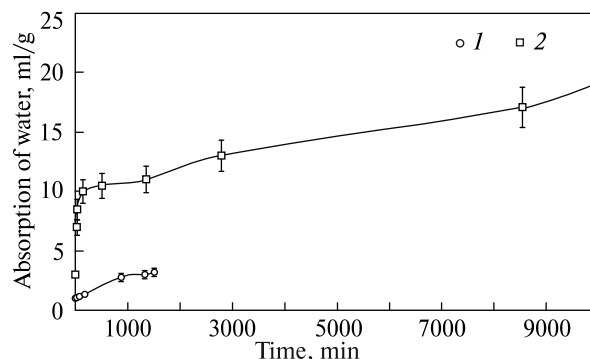


Рис. 2. Поглощение имитирующего раствора бентонитом (1) и нанокompозитом (2)

Fig. 2. Absorption of simulating solution by bentonite (1) and nanocomposite (2)

первоначально происходит по наиболее крупным порам и капиллярам. Одновременно включается в поглощение поверхностный слой частиц. Поэтому вначале наблюдаются более высокие значения константы скорости поглощения ( $\sim 10^{-4}$  1/с). По мере заполнения пор и капилляров поглощение обуславливают осмотические явления, которые не зависят от капиллярнопористой структуры образца, и константа скорости поглощения выходит на значение  $3,5 \cdot 10^{-6}$  1/с, а по мере увеличения толщины набухшего слоя в частицах снижается до  $2,5 \cdot 10^{-6}$ . При повторном набухании примерно до  $10^3$  мин его скорость несколько ниже, чем при первичном ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ — $1,3 \cdot 10^{-5}$  1/с), но снижается она заметно меньше, чем при первичном набухании. Далее процесс поглощения воды значительно замедляется.

#### Водопоглощение образца нанокompозита К-49

#### Water absorption of nanocomposite sample K-49

Первичное			Повторное		
Время, мин	Водопоглощение, мл/г	Константа скорости поглощения, 1/с	Время, мин	Водопоглощение, мл/г	Константа скорости поглощения, 1/с
5	10	$5,2 \cdot 10^{-4}$	5	3	$1,3 \cdot 10^{-4}$
15	20	—	15	4,5	—
75	29	—	75	9	—
480	33	$2,3 \cdot 10^{-5}$	210	15,5	—
900	35	—	390	21	$1,3 \cdot 10^{-5}$
1620	38	—	1230	35	—
4020	44,5	—	1590	40	—
5460	47	$3,5 \cdot 10^{-6}$	2610	55	—
13880	56,5	—	3030	60,2	$7,3 \cdot 10^{-6}$
34140	69	$2,5 \cdot 10^{-6}$	6930	81	$1,1 \cdot 10^{-6}$

Заметим также, что повторное водопоглощение заканчивается практически на пятые сутки, тогда как первичное продолжается гораздо дольше (таблица).

Практический интерес представляло изучение методом "Enslin" поведения глинополимерного нанокompозита при поглощении раствора, имитирующего различные жидкие отходы атомных станций. Состав раствора, г/л:  $\text{NaNO}_3$  — 60;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — 12;  $\text{CH}_3\text{COONa}$  — 8.

Измерения показали, что максимальное поглощение нанокompозитом имитирующего раствора — 18 мг/г. Для сравнения были проведены аналогичные опыты с природным бентонитом из Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин Украины. Установлено, что максимальное поглощение имитирующего раствора природным бентонитом составляло 3,4 мл/г, что значительно меньше поглощения нанокompозитом (рис. 2).

**Выводы.** В результате изучения поглощения воды и водных растворов глинополимерными нанокompозитами внедрения с высоким (более 60 %) содержанием минеральной компоненты (бентонита) при использовании нанокompозита с размером частиц 0,4–0,6 мкм методом "Enslin" установлена высокая степень поглощения дистиллированной воды (до 69 мл/г), после высыхания образца и повторного поглощения — 82 мл/г. Значительные показатели отмечены при поглощении раствора, имитирующего отходы атомных станций (18 мл/г). В тех же условиях поглощение раствора природным бентонитом составило 3,4 мл/г.

Полученные результаты позволяют рассматривать глинополимерные нанокompозиты внедрения с высоким содержанием минеральной компоненты в качестве перспективных материалов для гидроизолирующих барьеров широкого профиля применения, а также в качестве поглотителей различных растворов, включая жидкие радиоактивные отходы. Кроме того, показано, что метод "Enslin" является достаточно чувствительным, улавливает особенности свободного набухания и может использоваться при сертификации нанокompозитов.

1. Даниэльс Ф., Альберти Ф. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1967. — 784 с.
2. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П. Синтез, набухание и адсорбционные свойства компо-

зитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 2002. — 44, № 5. — С. 802–803.

3. Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Туронок О.И., Дяченко Е.В. Нанокompозиты внедрения с высоким содержанием минеральной компоненты // Минерал. журн. — 2010. — 32, № 1. — С. 45–50.
4. Brune D.A., Bicerano J. Micromechanics of nanocomposites : comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus // Polymer. — 2002. — 43, No 2. — P. 369–387.
5. Gao F. Clay/polymer composites : the story // Materials today. — 2004. — 7, No 11. — P. 50–55.
6. Gilman J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites // Appl. Clay Sci. — 1999. — 15, No 1–2. — P. 31–49.
7. Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V. et al. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites : effect of clay dispersion // Polymer. — 2003. — 44, No 8. — P. 2271–2279.
8. Luo J., Daniel I.M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites // Composites Sci. and Technol. — 2003. — 63, No 11. — P. 1607–1616.
9. Nah C., Ryu H. J., Kim W.D., Choi S.S. Barrier property of clay/acrylonitrile-butadiene copolymer nanocomposite // Polym. for Adv. Technol. — 2002. — 13, No 9. — P. 649–652.
10. Zhang J., Wang A. Study on superabsorbent composites. IX : Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays // Reactive & Functional Polymers. — 2007. — 67, No 8. — P. 737–745.

Поступила 15.07.2011

Г.П. Задвернюк, Ю.Г. Федоренко, Г.П. Павлышин

#### ПОГЛИНАННЯ ВОДИ І ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ГЛИНОПОЛІМЕРНИМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ПРОНИКНЕННЯ

Розглянуто первинне і повторне поглинання води і розчину, який імітує рідкі відходи атомних станцій, глинополімерними нанокompозитами проникнення, синтезованими на основі бентоніту. Показано, що частинки глинополімерного нанокompозита ефективніше поглинають воду і сольові розчини у порівнянні з частинками природного бентоніту.

H.P. Zadvernyuk, Yu.G. Fedorenko, G.P. Pavlyshyn

#### ABSORPTION OF WATER AND WATER SOLUTIONS BY INTERCALATED NANOCOMPOSITES CLAY-POLYMER

In many cases the use of nanocomposites is restrained by insufficient knowledge of their properties. It primarily relates to intercalated nanocomposites, especially the nanocomposites with particles size less than 0.6 μm, containing a significant amount of clay (>60 %). The research is focus on the study of the properties of such nanocomposites.

The bentonite clay from the Cherkassy deposit comprising up to 95 % of Ca-montmorillonite was used for the synthesis of nanocomposites. The preliminary substitution of Na<sup>+</sup> cations for Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> cations was carried out. The nanocomposites clay-polymer were obtained in the process of free radical polymerization. The nanocomposites, dried at 105 °C with particle size of 0.4 ÷ 0.6 mm were used for experiments.

The properties of the nanocomposites to take up water and solutions were studied by Enslin method. The maximum value of water uptake was 69.45 ml/g. Subsequently, the sample was dried on the filter to constant weight and repeated water uptake was examined. In this case, the result was 82 ml/g, i. e. in repeated contact with water particles absorbed by 18 % more amount water than during first water uptake. The increase in water uptake is due to nonuniform polymerization (in volume and time), which resulted in deformation of some polymer chains and

only after water absorption, polymer chains have a chance to take a more low-energy position. Since this phenomenon was observed for particle size of less than 0.6 mm, it can be assumed that the crystallites or aggregates of intercalated nanocomposites clay-polymer are the sites of the beginning of acrylamide polymerization.

The rate of water re-absorption was lower than in case of the primary water uptake up to period of time of 1000 min and was constant to 5000 min while the rate of primary absorption decreased substantially after 1000 min.

The sorption capacity of nanocomposites for solutions simulating waste of nuclear power plants was 18 ml/g that was higher than absorption by natural bentonite (3.4 ml/g).

Thus, the intercalated nanocomposites clay-polymer could be promising materials as components of the geochemical and water insulating barriers.