

СИНТЕЗ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Ю.Г. Федоренко, А.Н. Розко
 ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
 03680, просп. акад. Палладина, 34-а, Киев, Украина
 E-mail: al.rozko@gmail.com

Глинополимерные наноконпозиты – новые перспективные материалы, обладающие высокими сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам и тяжелым металлам. Также они могут использоваться как вещества, значительно повышающие гидроизолирующие свойства барьерных материалов. Возможность применения неоднородных по составу глин IV слоя Черкасского месторождения (Украина) в геохимических барьерах в виде глинополимерных наноконпозитов требует дополнительного изучения. Экспериментально определено влияние состава бентонит-пальгорскитовых смесей, имитирующих неоднородность глины, на свойства глинополимерных наноконпозитов, синтезированных с применением акриловой кислоты и акриламида согласно методам свободнорадикальной и термополимеризации. Показано, что при свободнорадикальной и термополимеризации температура полимеризации и степень свободного набухания в воде в большей степени зависят от количества акриловой кислоты и акриламида в образцах, чем от соотношения между бентонитом и пальгорскитом.

Введение. Изучение глины IV слоя Черкасского месторождения (Украина) показало, что основными минералами ее служат монтмориллонит и пальгорскит. В качестве примесей встречаются прожилки гидроокиси марганца, двуокиси титана и др., количество их в верхних частях слоя возрастает [3]. Визуально глина IV слоя коричневая, плотная, с гладкой поверхностью излома и сильным восковым блеском. Особенность глины IV слоя – ее высокая дисперсность и генетическая связь кристаллитов пальгорскита и монтмориллонита, обусловленная тем, что последний образовался вследствие перекристаллизации слоистоленточной структуры пальгорскита в условиях слабо повышенных температуры и давления после образования пальгорскита в процессе раннего диагенеза [3].

Неравномерное распределение в глине IV слоя монтмориллонита и пальгорскита создает серьезные трудности при использовании этой глины не как связующего или наполнителя, а как химического реактива для синтеза глинополимерных материалов. Неоднородность состава образцов, отобранных в разных местах слоя, может существенно влиять на процесс синтеза, следовательно на свойства получаемых продуктов.

Наибольшая сложность в случае практического использования глины IV слоя – отсутствие методов, позволяющих количественно определять соотношение между монтмориллонитом и пальгорскитом в пробах с учетом их высокой дисперс-

ности. По результатам рассмотрения многочисленных электронно-микроскопических снимков предположено, что в слое соотношение между этими минералами составляет 1 : 1, хотя в конкретных образцах это соотношение может существенно меняться в ту или иную сторону [2].

В качестве одного из методов изучения влияния неоднородного состава образцов может быть рассмотрен синтез глинополимерных наноконпозитов с использованием искусственных смесей монтмориллонита с пальгорскитом в соотношениях, предполагаемых для глины IV слоя. Однако в настоящее время создать смесь монтмориллонита и пальгорскита высокой дисперсности, подобную глине IV слоя, не представляется возможным. Тем не менее, результаты, полученные на имитирующих смесях, позволяют объяснить некоторые явления, наблюдаемые при синтезе наноконпозитов с использованием в качестве минеральной компоненты глины IV слоя.

Цель данной работы – изучение особенностей получения наноконпозитов с применением смесей бентонита (монтмориллонита) и пальгорскита в соотношениях, имитирующих состав глины IV слоя.

Объекты и методы изучения. Объекты – это составы, имитирующие глину IV слоя. Для их получения использован порошок бентонита марки ПБА-20 с размером частиц < 100 мкм. Предварительно была приготовлена смесь порошка бентонита с водой, в которую был введен раствор акриламида (АА). Известно, что в этой смеси молекулы АА постепенно входят в межслоевое пространство

© Ю.Г. Федоренко, А.Н. Розко, 2012

Таблица 1. Наименование, состав и степень полимеризации имитирующих образцов

Компоненты, %	A-99	A-101	A-104	A-96	A-98	A-97	A-100	A-102	A-105	A-106	A-107	A-108
Бентонит	10,2	10,73	9,68	10,73	10,18	11,3	11,34	12,02	10,73	11,34	12,02	12,8
Палыгорскит	10,23	5,39	14,6	10,78	15,34	5,1	11,39	6,04	16,7	—	—	—
АА	5,11	5,39	4,87	5,39	5,11	5,7	5,7	6,04	5,39	5,7	6,04	6,43
АК	15,34	16,17	14,6	10,78	10,22	11,39	5,7	6,04	5,39	17,09	12,08	6,43
МБАА	0,1	0,1	0,09	0,1	0,1	0,11	0,11	0,11	0,1	0,11	0,11	0,11
ПСА	0,47	0,49	0,4	0,45	0,42	0,47	0,47	0,5	0,45	0,47	0,5	0,53
Сода	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Вода	58,57	61,73	55,72	61,73	58,67	65,35	65,24	69,2	61,73	65,24	69,19	73,65
Степень полимеризации, инициированной активными центрами	100	100	96,6	94,6	87	67,8	41,7	7,8	0	0	0	0

Примечание: "—" не использовался. При термо- и свободнорадикальной полимеризации степень полимеризации составляла 100 %.

кристаллитов монтмориллонита [1, 4]. Время от начала интеркалирования молекул АА до проведения опытов составляло более 30 суток. Перед полимеризацией в смесь вводили порошок палыгорскита с размером частиц < 100 мкм.

Подготовленные таким образом смеси полимеризовали согласно свободнорадикальному методу путем введения иницирующих и сшивающих веществ: персульфата аммония (ПСА), аскорбиновой кислоты (АсК), N, N'-метиленабисакриламида (МБАА). Предварительно в смесь добавляли акриловую кислоту (АК). При синтезе происходила сополимеризация АА и АК. Полученные образцы представляли смесь нанокомпозитов внедрения с АА и композитов с АК (в дальнейшем (нано)композиты). Полный состав синтезированных (нано)композитов приведен табл. 1.

Кроме свободнорадикальной полимеризации применяли способ полимеризации при нагреве в сушильном шкафу, имеющем скорость нагрева около 3 град/мин (термополимеризация). В приготовленные смеси вводили только МБАА и ПСА. При температуре 55÷65 °С начиналась полимеризация. Образцы нагревались со скоростью 4÷18 °С/мин, что значительно опережало скорость нагрева шкафа. При 95–99 °С полимеризация заканчивалась и образцы извлекали. Из образцов, подготовленных для термополимеризации, отбирали пробы, которые помещали в термоизолированные стаканы при комнатной температуре. В зависимости от состава спустя некоторое время (индукционный период) происходила их полная или частичная полимеризация. Степень полимеризации оценивали согласно выражению (1):

$$\chi = \frac{m_z}{m_{обр.}} \times 100\% \quad (1)$$

где m_z — масса запolyмеризовавшейся части; $m_{обр.}$ — масса образца.

По завершении процессов полимеризации все образцы разрезались на пробы массой 0,3–0,5 г, которые помещали в дистиллированную воду для свободного набухания, степень свободного набухания определяли по выражению (2), табл. 2:

$$\eta = \frac{m_{кон} - m_{нач.}}{m_{нач.}} \quad (2)$$

где $m_{нач.}$ — начальная масса запolyмеризованного образца, $m_{кон.}$ — масса образца после завершения процесса набухания.

Результаты и обсуждение. С применением экспериментальных результатов были получены уравнения, связывающие измеряемые характеристики (нано)композитов с составом используемых смесей. Так, например, максимальная температура свободнорадикальной полимеризации (T_{max}) хорошо описывается уравнением (3):

$$T_{max} = 17,2 + 57,07 \times \frac{AA + AK}{Бент. + Пал.} + 17,3 \times \frac{Пал.}{Бент.},$$

где $R = 0,96$. В уравнениях 3–6 обозначения те же, что и в табл. 2. Степень набухания образцов, полученных по методу свободнорадикальной полимеризации, вычисляется так (4):

$$\eta_c = 40,09 + 25,48 \times \frac{AA + AK}{Бент. + Пал.} + 3,46 \times \frac{Пал.}{Бент.},$$

где $R = 0,70$.

Из этой зависимости следует, что соотношение между компонентами в композитах относительно слабо влияет на степень набухания, наблюдается снижение ее при уменьшении полимерной компоненты (АА + АК) и количества палыгорскита в образцах.

Синтез глинополимерных нанокомпозитов с использованием минеральных смесей

Таблица 2. Результаты изучения полимеризации глинополимерных (нано)композитов

Номер образца	Отношение масс (AA+AK) / (Бент+Пал)	Отношение масс Пал / Бент	Вид полимеризации			
			Свободнорадикальная		Термополимеризация	Иницированная активными центрами
			Максим. температура полимеризации, °С	Степень свободного набухания, г/г	Степень свободного набухания, г/г	Степень свободного набухания, г/г
A-96	0,75	1	66	67,6	56,8	19,7
A-97	1,04	0,45	67,5	67,5	59,6	14,1
A-98	0,6	1,52	63	69,7	57,8	14,9
A-99	1	1	80	73,5	57,6	31,7
A-100	0,5	1	49	44	53,9	35
A-101	1,34	0,5	82	73	68,9	42,0
A-102	0,67	0,5	50	64	64,4	—
A-104	0,8	1,52	76	57,8	68,3	22,1
A-105	0,4	1,52	43	55,8	64,3	—
A-106	2,01	0	84	69,8	82,2	—
A-107	1,51	0	66	70	72,5	—
A-108	1	0	50	70,6	77,6	—

Примечание: "—" образец не запolyмеризовался, поэтому степень свободного набухания не определяли.

Для глины IV слоя определено, что при одном и том же количестве AA и АК в образцах (нано)композитов на основе глины, состоящей только из палыгорскита и бентонита, неравномерность распределения этих минералов будет слабо влиять на показатели максимальной температуры свободнорадикальной полимеризации и степень набухания образцов в воде. В опытах с имитирующими смесями свободнорадикальная полимеризация происходила полностью, в то время как некоторые образцы на основе глины IV слоя полимеризовались частично. В этом случае можно допустить, что генетический переход палыгорскита в монтмориллонит сопровождается образованием промежуточной рентгеноаморфной фазы, существенно влияющей на процесс полимеризации (нано)композитов. Слабо выражена зависимость набухания от компонентного состава при термополимеризации образцов (5):

$$\eta_T = 57,73 + 10,5 \times \frac{AA + AK}{\text{Бент.} + \text{Пал.}} + 3,49 \times \frac{\text{Пал.}}{\text{Бент.}}$$

где R = 0,74.

Предполагая, что отношение массы палыгорскита к массе бентонита меняется от 0,5 до 2 и учитывая небольшой коэффициент перед отношением Пал./Бент., можно прогнозировать относительно слабую зависимость степени набухания образцов на основе глины от соотношения между этими минералами. Т. е. действие температурного фактора при термополимеризации нивелирует неоднородность образцов. Полимеризация всегда

происходит полностью, и как следствие, ослабляется влияние состава смесей на набухание в воде. Во всех случаях и степень набухания и температура полимеризации определяются количеством полимерной компоненты (AA + АК) в образцах.

При рассмотрении процесса полимеризации (нано)композитов на основе глины IV слоя зафиксированы аналогичные зависимости. Термополимеризуются все подготовленные (нано)композиты.

Степень набухания их в воде и образцов на основе имитирующих смесей имеют близкие значения. Образцы, полученные согласно методу термополимеризации отличаются большей пористостью. Диаметр пор составляет до 3 мм, в верхней части образца поры крупнее, чем внизу. До проведения исследования предполагалось, что при продолжительном контакте глинистых частиц с акриловой кислотой на поверхности глинистых частиц возникают дополнительные активные центры, инициирующие вместе с ПСА процесс полимеризации.

Из табл. 2 видно, что на этот вид полимеризации существенное влияние оказывают многие факторы, которые могут наблюдаться в образцах глины IV слоя. Так, например, при малом количестве палыгорскита в образцах полимеризация не происходит. По-видимому, именно на поверхности кристаллитов палыгорскита возникают дополнительные активные центры, инициирующие этот вид полимеризации. Полная полимеризация наблюдалась, если масса AA и АК в сумме близка к сумме масс бентонита и палыгорскита при равен-

стве масс этих минералов или при небольшом превышении массы палыгорскита.

Получено уравнение 6, связывающее степень полимеризации (χ) с используемыми компонентами:

$$\chi = 143,6 \times \frac{AA + AK}{\text{Бент.} + \text{Пал.}} + 60,0 \times \frac{\text{Пал.}}{\text{Бент.}} - 107,2,$$

где $R = 0,84$.

Следует отметить, что этот вид полимеризации нуждается в дополнительном изучении, так как формирование достаточного количества активных центров, по-видимому, одновременно сопровождается их нейтрализацией. Тогда полимеризация становится возможной только в узком интервале изменения физико-химических параметров, за их пределами полимеризация происходит не полностью или не происходит.

Нанокompозиты, полученные при такой полимеризации, отличаются плотностью сшивки. Степень набухания их в воде значительно меньше, чем при остальных видах полимеризации (табл. 2).

Выводы. Изучение особенностей полимеризации глинополимерных (нано)композитов на основе смесей бентонита и палыгорскита, имитирующих состав глины IV слоя, показало, что на ее основе могут быть получены перспективные для

применения в барьерных материалах глинополимерные (нано)композиты, свойства которых будут зависеть от компонентного состава и способа полимеризации. Если образцы глины содержат преимущественно бентонит и палыгорскит, то свободнорадикальная- и термо- полимеризация (нано)композитов возможны при любом количественном соотношении между этими минералами. Увеличение в них полимерной компоненты повышает температуру свободнорадикальной полимеризации и степень свободного набухания образцов в воде.

От количества полимерной компоненты и палыгорскита в глине будет зависеть полимеризация, инициированная предполагаемыми активными центрами на поверхности глинистых частиц. Активные центры возникают на поверхности частиц в результате ее взаимодействия с акриловой кислотой. Этот вид полимеризации требует последующего изучения, так как даже на основе имитирующих смесей полимеризация происходит не всегда и не полностью. В случае использования образцов глины IV слоя полимеризация (нано)композитов, возможно, зависит от рентгеноаморфной промежуточной фазы генетического перехода палыгорскита в монтмориллонит.

Поступила 05.11.2012.

1. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 2002. — 44, № 5. — С. 802–808.
2. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. — К.: Наук. думка, 1966. — 125 с.
3. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. — К.: Наук. думка, 1966. — 126 с.
4. Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Туронко О.Ч., Дяченко Е.В. Нанокompозиты внедрения с высоким содержанием минеральной компоненты // Минерал. журн. — 2010. — 30, № 4. — С. 34–39.

Федоренко Ю.Г., Розко А.Н. Синтез глинополимерных нанокompозитів з використанням мінеральних сумішей. Глинополімерні нанокompозити є новими перспективними матеріалами, що мають високу сорбційну здатність до радіонуклідів та важких металів. Вони також можуть бути застосовані як речовини, що значно підвищують гідроізоляційні властивості бар'єрних матеріалів. Можливість застосування неоднорідних за складом глин IV шару Черкаського родовища в геохімічних бар'єрах у вигляді глинополімерних нанокompозитів потребує додаткового вивчення. Експериментально визначено вплив складу бентоніт-палігорскітових сумішей, що імітують неоднорідність глини, на властивості глинополімерних (нано)композитів, синтезованих за допомогою акрилової кислоти й акриламідну за методами вільнорадикальної та термopolімерізації. Показано, що за вільнорадикальної та термopolімерізації температура та ступінь вільного набухання у воді більшою мірою залежить від вмісту в зразках акрилової кислоти й акриламідну ніж від співвідношення між бентонітом та палігорскітом.

Fedorenko Yu.G., Rozko A.M. Synthesis of clay-polymer nanocomposites using minerals mixtures. Clay-polymer (nano)composites are new promising materials with high sorption properties in respect to radionuclides and heavy metals. They also may be used as substances ameliorating impervious properties of the barrier materials. Possibility of use of the Cherkasy deposit IV-th layer's compositionally heterogeneous clays in the form of clay-polymer (nano)composites for geochemical barriers requires further investigation. The authors experimentally studied the influence of the composition of bentonite-palygorskite mixtures, which simulate heterogeneity of clay, on the properties of clay-polymer (nano)composites synthesized on acrylic-acid and acrylamide bases by free radical and thermal polymerization methods. It is demonstrated that in free radical and thermal polymerization, the temperature of polymerization and degree of free swelling in water depend to a greater extent on the amount of acrylic acid and acrylamide in samples and to a lesser extent on the bentonite: palygorskite ratio.