

Ю.Г. ФЕДОРЕНКО, Г.П. ЗАДВЕРНЮК, Г.П. ПАВЛИШИН

Государственное учреждение “Институт геохимии окружающей среды НАН Украины”, г. Киев

НАБУХАНИЕ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Исследовано набухание под давлением глинополимерных наноконпозитов внедрения с содержанием 62,5 % бентонита и 32,1 % полиакриламида. Показано, что с увеличением давления степень набухания снижается и при давлении 25–30 кПа практически прекращается.

Введение

Барьерные материалы во многих случаях включают две компоненты: набухающую и балластную. В качестве первой используются набухающие глины (Na-бентонит), балластную компоненту представляют песок, щебень и т.д.

В последнее время в качестве набухающей компоненты, как перспективные, рассматриваются глинополимерные композиты и наноконпозиты внедрения, которые при контакте с водой увеличивают свою массу (набухают) в десятки и сотни раз [1, 2].

В составе геохимического или гидроизолирующего барьера частицы глинополимерных материалов испытывают давление вышележащих слоев, поэтому в данные о свободном набухании частиц композитов в этом случае должны быть внесены изменения.

Глинополимерные наноконпозиты подразделяются на два вида: наноконпозиты расслоения и наноконпозиты внедрения. В первом случае количество глины (монтмориллонита) обычно составляет около 4%, и находится она в наноконпозите в виде расслоенных кристаллитов, распределенных в полимерном объеме [3–6].

Для наноконпозитов внедрения характерно размещение фрагментов полимерной сетки между слоями кристаллитов без их расслоения. Кроме того, часть объемноштитой полимерной компоненты (полимерных цепочек) располагается между кристаллитами. Такая структура обладает способностью в значительном количестве поглощать воду и водные растворы солей (набухать) [1, 2, 7]. Свойства наноконпозитов внедрения во многом зависят от разновидности используемых глин и полимеров, а также от их соотношения и режимов полимеризации. Доля минеральной компоненты в этих наноконпозитах может варьировать в широких пределах. В настоящее время изучено свободное набухание композитов с содержанием минеральной компоненты (различных глинистых минералов) до 40% [1]. Наноконпозиты с содержанием минеральной компоненты более 60% привлекают внимание низкой стоимостью при сохранении достаточно высоких показателей набухания. Изучение набухания этих наноконпозитов, представленных частицами массой 15 мг и 60 мг показало, что частицы таких размеров имеют степень повторного свободного набухания, превосходящую первичное и сохраняют свойство многократного набухания после высыхания [7].

При свободном набухании частицы наноконпозита не имеют ограничения ни в количестве жидкости, входящей под действием осмотических сил в частицы, ни в пространстве, которое заполняют набухающие частицы. Если к системе частиц приложено механическое давление, то набухание частиц ограничивается. Изучение поведения наноконпозитов внедрения с содержанием минеральной компоненты более 60% под давлением ранее практически не рассматривалось. Последнее обстоятельство определило цель данной работы.

Объекты и методы

Глинополимерный нанокомпозит внедрения (К-49) был получен путем свободнорадикальной полимеризации акриламида в глинистой суспензии черкасского бентонита. Предварительно в кристаллитах монтмориллонита (основного минерала бентонита) проводилась замена межслоевых катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на катионы Na^+ . Впоследствии катионы Na^+ замещались на молекулы акриламида, которые внедрялись в межслоевое пространство, но кристаллиты не расслаивали, а увеличивали межплоскостное расстояние [7].

В качестве сшивающего агента использовался N, N' – метиленбисакриламид. Окислительно-восстановительные условия полимеризации создавались персульфатом аммония и аскорбиновой кислотой.

В сухом виде нанокомпозит содержал бентонита – 62,4%, акриламида – 32,1%. Остальные: N, N' - метиленбисакриламид, персульфат аммония и др. вещества составляли 5,5 %. Размер частиц образца для проведения опытов был $0,4 \div 0,6$ мм.

Предварительные опыты, проведенные методом «Enslin» показали, что в дистиллированной воде изучаемый образец имел степень свободного набухания 69 мл/г.

Давление набухания нанокомпозита определялось исходя из следующих соображений. Если ограничить боковое перемещение набухающих частиц, то при набухании образец будет увеличиваться в одном (вертикальном) направлении. В этом же направлении можно регистрировать давление при ограничении ячейками сетки и стенками емкости пространства для набухания. Так как на образец действует нагрузка, создающая одноосное сжатие, а образец имеет контакт с водой, то давление набухания будет преодолевать давление нагрузки до тех пор, пока они не выравняются. С учетом этих соображений было собрано простое устройство, за основу которого была взята конструкция одометра, видоизмененная с учетом того, что при набухании объем образца увеличивается в десятки раз, а при значительном набухании механическая прочность частиц уменьшается настолько, что они могут раздавливаться, смыкаться одна с другой и ограничивать проникновение воды к частицам внутри образца. Схема прибора приведена на рис. 1.

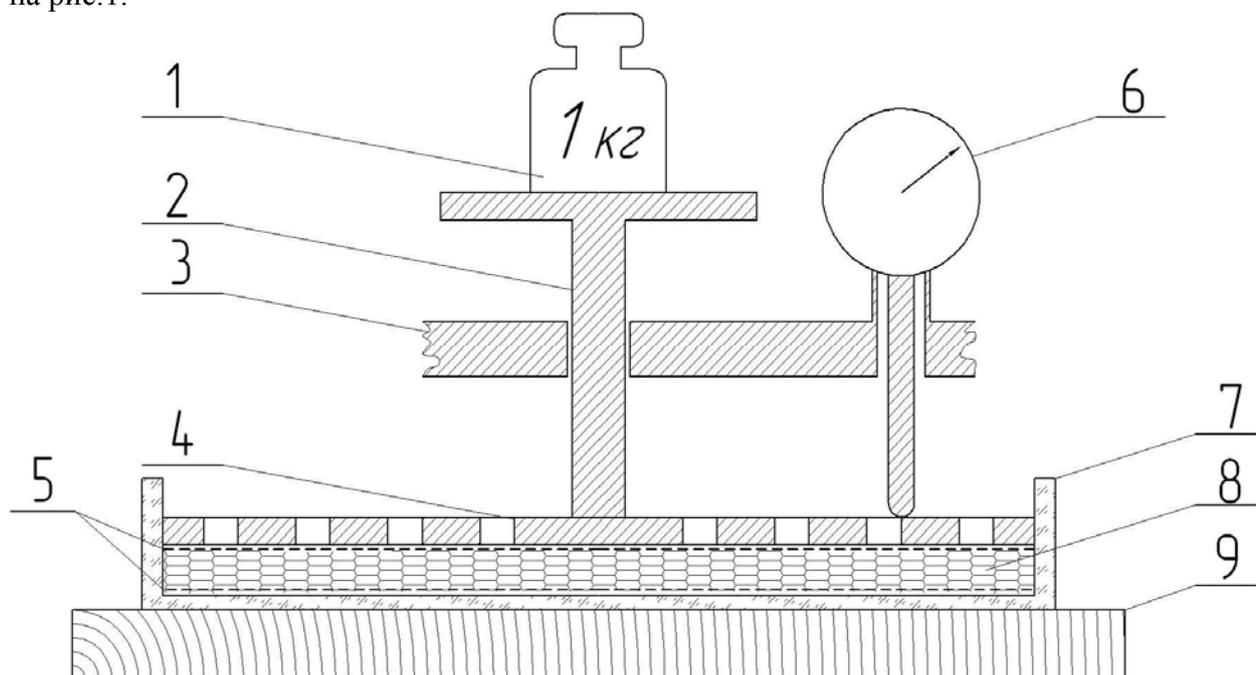


Рис. 1. Схема прибора для изучения набухания

Обозначения на схеме: 1 – нагрузка, 2 – плунжер, 3 – направляющие, 4 – пластина с отверстиями, 5 – сетки, 6 – мессура, 7 – емкость, 8 – образец, 9 – основание.

Для опытов образец массой 1 г размещался в емкости между двумя сетками с размером ячеек 0,7 мм. Площадь сеток составляет 28 см². При насыпной плотности около 1 г/см³ образуется слой толщиной примерно 0,4 мм, часть которого входит в ячейки сеток, которые вплотную примыкают к внутренней стенке емкости.

После сборки сеток с образцом в емкости на верхнюю сетку устанавливается дополнительно жесткая пластина с отверстиями. Вся конструкция помещается под плунжер, соединенный с мессурой. Последняя выставляется в нулевое положение, после чего емкость заполняется водой и засекается время начала набухания. Как показала практика проведения экспериментов, первоначально происходит небольшое сжатие образца, обусловленное перегруппировкой частиц образца, получивших возможность, будучи смоченными, приобретать более выгодную позицию, так как толщина слоя образца не является строго постоянной по всей его плоскости.

Спустя несколько минут начинает регистрироваться подъем плунжера. Образец при этом имеет контакт с водой всей плоскостью благодаря системе сеток. Утечка образца через края сеток составляла 3–5% но, оказавшись в условиях свободного набухания, они существенно влияли на результат. Последнее учитывалось при завершении каждого опыта.

После окончания подъема плунжера, не снимая нагрузки, из емкости отсасывалась вода и удалялись частицы утечки, образец извлекался и взвешивался. Степень набухания по массе определялась из соотношения:

$$\alpha = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{исх}}}{m_{\text{исх}}}, \quad (1)$$

где: α – степень набухания по массе, г/г; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного образца; $m_{\text{наб}}$ – масса набухшего образца.

Результаты и обсуждение

В качестве примера на рисунке 2 приводятся кинетические кривые перемещения плунжера в зависимости от времени и давления. Полученные результаты представлены в табл. 1.

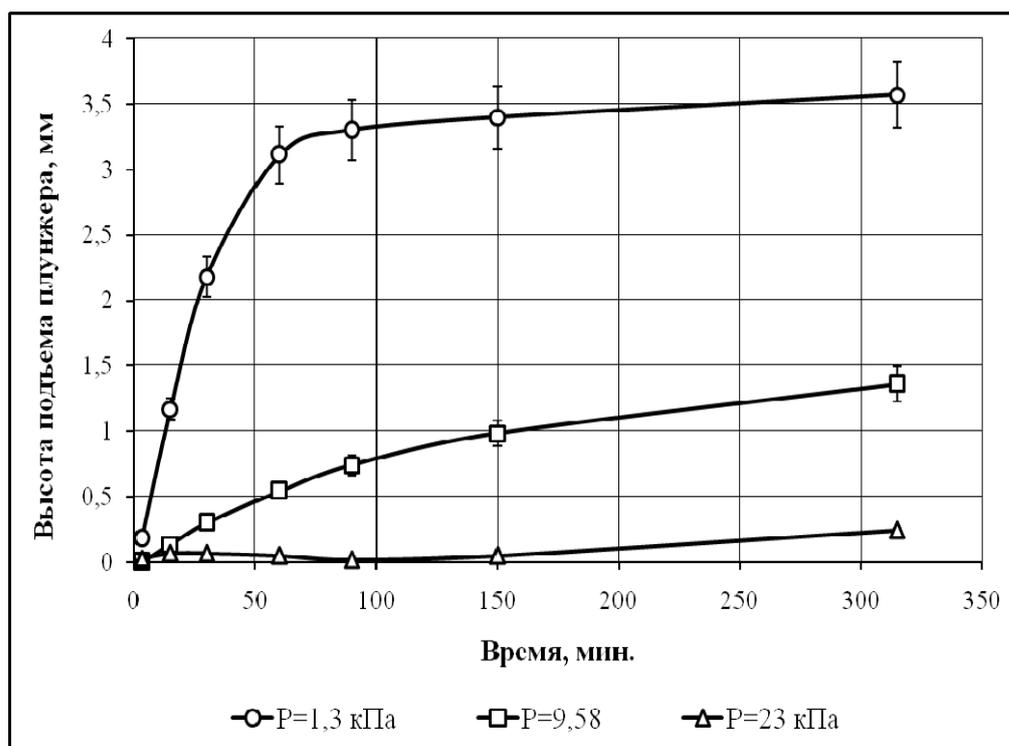


Рис. 2. Зависимость высоты подъема плунжера от времени и давления

Таблица 1. Зависимость максимального подъема плунжера и степени набухания от давления

№п./п	Давление, кПа	Подъем плунжера, мм	Степень набухания, г/г
1	1,3	3,57	19,0
2	1,3	3,65	14,5
3	1,3	3,48	14,5
4	2,4	2,85	21,5
5	2,4	2,64	20,1
6	4,6	1,86	19,4
7	6,3	1,64	14,8
8	7,4	1,41	10,3
9	9,6	1,43	10,3
10	9,6	1,41	10,3
11	16,8	0,91	12,8
12	16,8	1,32	9,9
13	23,0	0,31	6,0
14	23,0	0,05	5,0

Зависимость максимального подъема плунжера от давления показана на рис. 3.

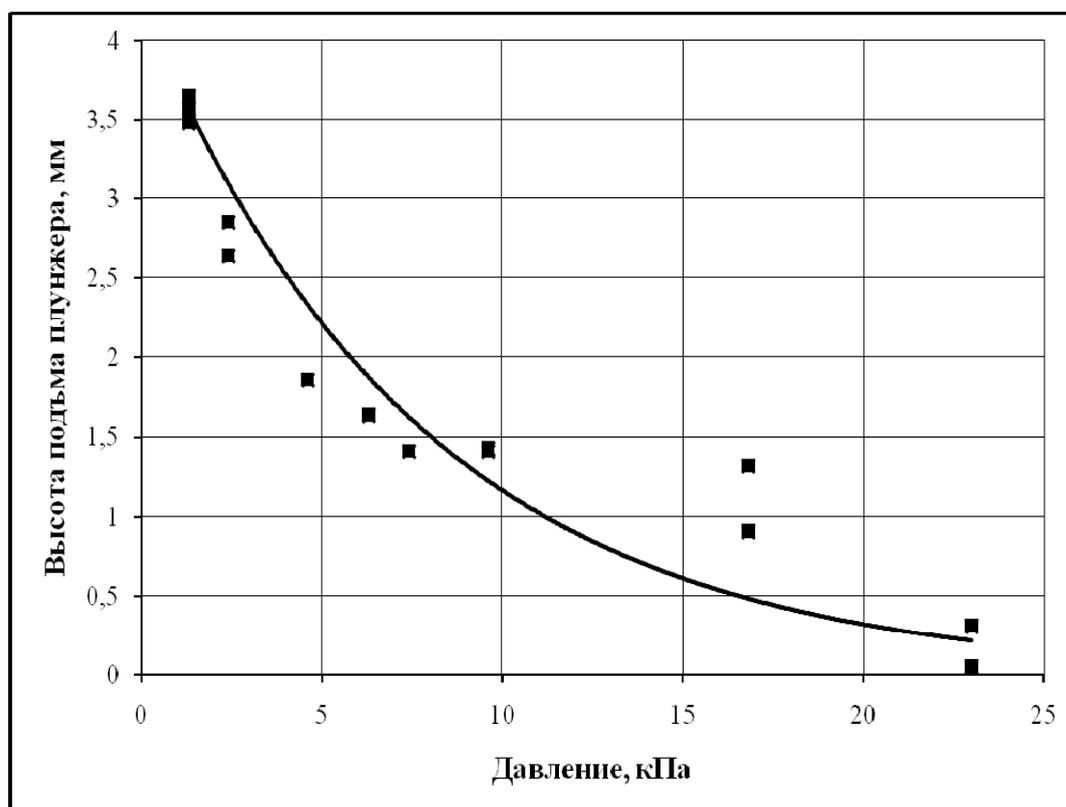


Рис. 3. Максимальный подъем в зависимости от давления

С коэффициентом корреляции $R = 0,88$ зависимость высоты подъема от нагрузки может быть представлена выражением:

$$h = 4,2 \cdot 10^{-0,056P}, \quad (2)$$

где: h – высота подъема плунжера в мм; P – давление на образец в кПа.

Приравняв $P=0$ получим, что максимальная высота подъема плунжера в отсутствии нагрузки составит 4,2 мм. Зная диаметр сеток, можно оценить объем образца, а отсюда приняв плотность образца около 1 г/см^3 и его степень набухания $\alpha = 17,8 \text{ г/г}$. Этот результат близок к экспериментально полученной степени набухания при малых

нагрузках. Из графика на рис. 3 также видно, что при одноосновном давлении в области 25–30 кПа подъем плунжера практически прекращается, т.е. частицы глинополимерного нанокompозита перестают набухать.

Зависимость степени набухания от давления (рис. 4) может быть представлена в виде:

$$\alpha = 32 - 3,34P + 0,01P^2, \quad R = 0,63, \quad (3)$$

где: P – давление, кПа; α – степень набухания, г/г.

Наибольшие расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями наблюдаются в области малых давлений (до 5 кПа), где отмечается сильное падение степени набухания. При дальнейшем повышении давления набухание снижается медленнее.

Равновесное давление набухания может быть вычислено из уравнения:

$$P = 29,7 - 1,86 \alpha + 0,02 \alpha^2, \quad R = 0,87. \quad (4)$$

Из уравнения следует, что максимальное давление набухания до 29,7 кПа развивается в первые моменты набухания. Затем оно постепенно падает с увеличением степени набухания.

Существенно отметить, что в закрытом объеме, как только начинает увеличиваться степень набухания, сразу же одноосное давление набухания падает, т.е. достаточно набухший образец не может развивать большое одноосное давление. Все это относится к ситуации, при которой образец под давлением может получать воду в достаточном количестве, а набуханию препятствует только ограниченное механическим образом пространство. Если образец помещали в достаточно большой объем воды и создавали гидростатическое давление до 180 кПа, то молекулы воды проникали в образец между полимерными цепочками, что увеличивало объем образца, так же как и без гидростатического давления.

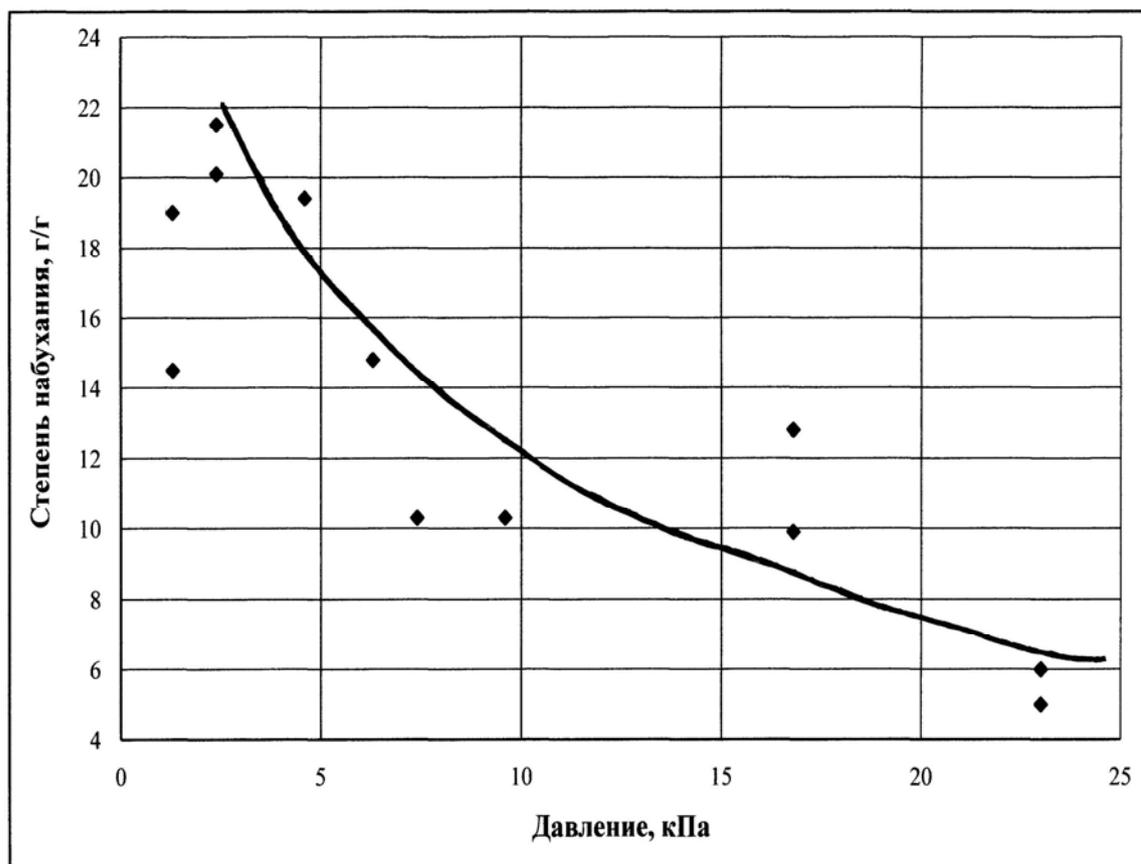


Рис. 4. Набухание образца К-49 в воде под давлением

Выводы

Набухание глинополимерных нанокомпозитов внедрения на основе объемношпиготого полиакриламида с содержанием более 60% черкасского бентонита зависит от механического давления на образец. С увеличением давления степень набухания снижается, а при давлении 25–30 кПа практически прекращается. Гидростатическое давление до 180 кПа на набухание нанокомпозитов не влияет. Эти результаты следует учитывать при конструировании геохимических и гидроизолирующих барьеров с использованием глинополимерных нанокомпозитов внедрения.

1. Zhang J., Wanga A. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays // *Reactive & Functional Polymers*. – 2007. – V.67, No 8. – P. 737–745.
2. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2002. – Т.44, №5. – С.802–803.
3. LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview // *Applied Clay Science*. – 1999. – V.15. – P. 11 – 29.
4. Handbook of Clay Science: ed. by F.Bergaya, B.K.G. Theng and G.Lagaly. – Elsevier Ltd., 2006. – V.1. – 1224 p.
5. Sadok Letaief and Christian Detellier Clay–Polymer Nanocomposite Material from the Delamination of Kaolinite in the Presence of Sodium Polyacrylate // *Langmuir*, 2009. – V.25 (18). – P. 10975–10979.
6. Muh S. Wang, Thomas J. Pinnavaia Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin // *Chem. Mater.* – 1994. – V.6 (4). – P. 468–474.
7. Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Туронок О.И., Дяченко Е.В. Нанокомпозиты внедрения с высоким содержанием минеральной компоненты // *Минералогический журнал*. – 2010. – Т.32, №1. – С. 45 – 50.

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

НАБУХАННЯ ГЛІНОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ПІД ТИСКОМ

Досліджено набухання під тиском глинополімерних нанокомпозитів проникнення з вмістом 62,5 % бентоніту і 32,1 % поліакриламідю. Показано, що зі збільшенням тиску ступінь набухання знижується і при тиску 25–30 кПа практично припиняється.

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

SWELLING OF NANOCOMPOSITES CLAY-POLYMER UNDER PRESSURE

The swelling of intercalated nanocomposites clay-polymer with 62,5 % bentonite and 32,1 % polyacrylamide under pressure is investigated. It is shown that when pressure increasing the degree of swelling decreases and at the pressure of 25-30 kPa it stops practically.