

УДК 549.657 : 553.611.6 : 678.744.842 (477)

Ю.Г. Федоренко¹, А.Н. Розко¹, О.Ч. Туронок², Е.В. Дяченко²

¹ ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34а
E-mail: al.rozko@gmail.com

² ООО "Скура И"
02099, г. Киев-99, Украина, ул. Бориспольская, 9, корп. 61

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТ-ПАЛЫГОРСКИТОВЫХ ГЛИН IV СЛОЯ ЧЕРКАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В статье показано, что на основе полиминеральной глины IV слоя Черкасского месторождения могут быть получены глинополимерные нанокomпозиты внедрения акриламида в межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита и композиты, в которых частицы палыгорскита и бентонита соединены цепочками сополимера акриловой кислоты, акрилата натрия и акриламида. Для простоты изложения синтезируемые одновременно нанокomпозиты и композиты объединены одним термином — (нано)композиты.

Введение. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин расположено в центральной части Украинского щита. Продуктивная площадь месторождения содержит пять слоев разных по составу и свойствам глин.

Наиболее мощный I слой представлен полиминеральной глиной, состоящей из, %: Са, Mg-монтмориллонита — 40, палыгорскита — 20, гидрослюда — 20, кальцита — до 20 и кварца — до 10.

Глина II слоя содержит, %: Са, Mg-монтмориллонит — 98 и кварц — от 2 до 10.

Основной минерал III слоя — палыгорскит (до 97 %), на долю монтмориллонита и кварца приходится не более 10 %.

Полиминеральная глина IV слоя распространена на месторождении в виде отдельных линз и представляет собой генетическую смесь двух минералов — Са, Mg-монтмориллонита и палыгорскита: слоистая структура частиц монтмориллонита образовалась из слоистоленточной структуры палыгорскита [1, 6].

Каждый минерал здесь более высокодисперсный, чем во II и III слоях месторождения (рис. 1, 2). Средняя мощность слоя 1,7 м, общие запасы глины IV слоя — более 120 млн т. Эта глина рекомендована как связующее и катализатор [6], однако в настоящее время отдельно ее практически не добывают.

К характерным особенностям глины IV слоя следует отнести ее неоднородность. Соотношение между монтмориллонитом и палыгорскитом варьирует в широких пределах — от 3:7 до 7:3 в зависимости от места отбора образцов. Количественно содержание каждого минерала определить сложно: наиболее приемлемый в таких случаях количественный рентгеновский фазовый анализ не может быть применен, поскольку образцы в силу указанных выше особенностей не дают сколь угодно приемлемой для анализа дифракционной картины в начальных участках спектра.

Неоднородно в образцах глины и распределение наиболее значимой примеси — оксида марганца, черные включения которого в некоторых образцах могут быть значительными, в то время как другие образцы визуально таких включений не имеют. По результатам

спектрального анализа, наибольшее количество марганца может составлять 4–10 г/кг.

Пятый слой представлен полиминеральной глиной, состоящей из гидрослюды, монтмориллонита, палыгорскита, кварца и кальцита.

Запасы разных глин всего Черкасского месторождения составляют около 21,8 млрд т.

Практическое применение отдельно находят глины II и III слоев или же в смеси III и IV слоев. Их используют при бурении, окомковании железорудных окатышей, для очистки нефтепродуктов, как сорбенты и катализаторы, в пищевой промышленности для очистки вин, масел, жиров и т. д. [2].

Учитывая важность комплексного использования всей продуктивной толщи месторождения и неослабевающий интерес к глинополимерным материалам [3, 7–9], а также то, что синтез глинополимерных (нано)композитов на основе глинистых минералов IV слоя до настоящего времени не проводили и не изучали, особенно актуально ответить на такие вопросы: можно ли из этой неоднородной и уникальной по составу глины получить глинополимерные (нано)композиты, какие способы получения могут быть реализованы, какими свойствами будут обладать полученные глиноматериалы и т. д.

Поэтому **целью данной работы** было установление возможности получения глинополимерных (нано)композитов на основе глинистых минералов IV слоя.

Объекты и методы изучения. Смеси для синтеза глинополимерных (нано)композитов на основе полиминеральной глины IV слоя готовили несколькими способами. Первоначально в воде распускали глину и формировали глинистую суспензию с отношением Ж : Т = 2,4 : 1. Затем в смесь вводили карбонат натрия из расчета 4 % от массы предполагаемого в глине монтмориллонита для получения Na-формы. Смесь выдерживали двое суток при комнатной температуре, а затем для получения нанокомпозита в нее добавляли раствор акриламида (АА). В такой смеси соотношение акриламида к глине IV слоя составляло от 1 : 3,1 до 1 : 3,9. Приготовленная смесь № 1 (С1) была одной из базовых для синтеза нанокомпозитов.

Вторую базовую смесь готовили так. В водную суспензию глины IV слоя после получения Na-формы монтмориллонита добавляли акриловую кислоту (АК), количество которой

составляло 50 % от массы глины IV слоя в суспензии. После перемешивания получали смесь № 2 (С2), которую также использовали для синтеза композитов.

Для приготовления упомянутых выше смесей применяли образцы глины IV слоя, отобранные на месторождении в разное время. При отборе образцы сортировали на светлые и темные. По результатам спектрального анализа они существенно различны (табл. 1). Смеси готовили с использованием как светлых, так и темных образцов глины.

Поли- и сополимеризацию (нано)композитов производили несколькими способами: в каждую С1 вводили сшиватель *N,N'*-метиленабисакриламид (МБАА), компоненты инициации



Рис. 1. Палыгорскит III слоя Черкасского месторождения, ув. 24000 (фото Н.П. Мовчана)

Fig. 1. Palygorskite of Cherkassy deposit, III layer, 24000 (photo N.P. Movchan)

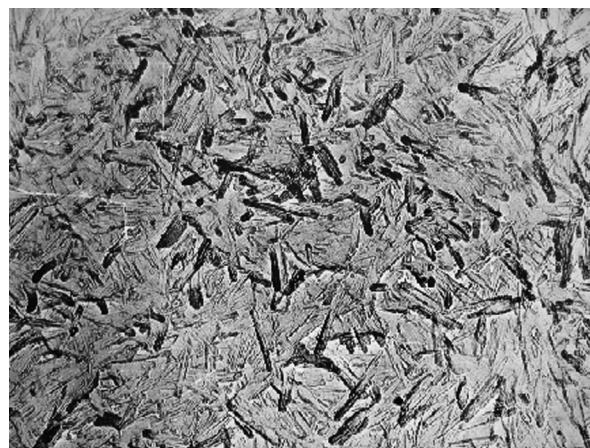


Рис. 2. Генетическая смесь бентонита и палыгорскита IV слоя Черкасского месторождения, ув. 24000 (фото Н.П. Мовчана)

Fig. 2. Genetic bentonite-palygorskite mixture of Cherkassy deposit, IV layer, 24000 (photo N.P. Movchan)

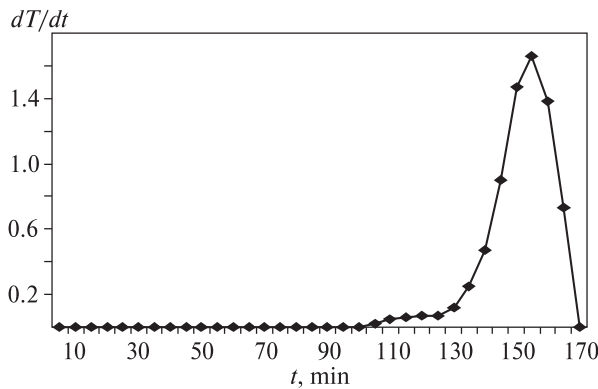


Рис. 3. Зависимость скорости подъема температуры от времени полимеризации обр. А-60 (105 мин — индукционный период)

Fig. 3. Dependence between the rate of temperature rise and the time it takes for polymerization of sample A-60 (105 min — induction period)

рующей смеси — персульфат аммония (ПСА) и аскорбиновую кислоту (АсК). Для термополимеризации в смесь добавляли только МБАА и ПСА.

Кроме того проводили следующие опыты: к С1 добавляли АК, затем МБАА и ПСА в растворе. Для сополимеризации АК и АА смесь помещали в термоизолированную ячейку.

В С2 для синтеза композитов добавляли только МБАА и ПСА. Последующие процедуры были аналогичны процедурам с С1.

Полимеризация глинополимерных (нано)композитов сопровождалась выделением тепла, в результате чего температура образцов повышалась. Температуру с погрешностью ± 0,5 °С измеряли термпарой, помещенной в объем образцов. По зависимости производной температуры от времени определяли начало и конец процесса полимеризации (рис. 3).

Обсуждение результатов. Экспериментально были подобраны оптимальные соотношения между компонентами в образцах. Состав и номера образцов изучаемых (нано)композитов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты количественного спектрального анализа

Table 1. The results of quantitative spectral analysis

Разновидность глины	Содержание основных элементов, г/кг							
	Mn	Ti	Zr	Cl	Zn	Va	P	V
Светлая	4	2	0,2	0,2	0,15	0,4	0,8	0,1
Темная	>10	2,5	0,15	0,1	0,06	0,08	0,6	0,3

Образцы (А-114, А-117) после введения иницирующей смеси (свободнорадикальная полимеризация) начинали полимеризоваться спустя 1—2 мин после соединения всех компонентов. Однако существенное влияние на процесс полимеризации оказывали свойства используемых глинистых минералов. Образец А-114 содержал светлую разновидность глины IV слоя, полимеризация происходила полностью. Помещенный в воду после полимеризации образец имел степень набухания $\eta = 54,6$ г/г. Образец А-118, имеющий подобный состав, но синтезированный на основе темной разновидности глин, полимеризовался всего на 24,4 %, причем заполимеризовавшиеся фрагменты в объеме образца были более светлыми, имели размеры 1—3 мм и были распределены во всем объеме. Занимающий по свойствам глины промежуточное положение обр. А-117 без добавки АА полностью заполимеризовался, температура при полимеризации поднялась до 42,5 °С, в воде он имел степень набухания $\eta = 34,3$ г/г.

Смеси для синтеза обр. А-114, А-117, А-118 без добавки (АсК) помещали в сушильный шкаф, скорость подъема температуры составляла ~3 град/мин. Тогда при 55÷60 °С они начинали полимеризоваться (термополимеризация) и, как следствие, разогреваться, значительно опережая скорость нагрева шкафа. Наибольшая скорость (до 18 град/мин) отмечена в температурном интервале 70—90 °С. В этом случае полностью заполимеризовались все образцы независимо от состава используемой глины. Степень набухания свежеприготовленных образцов составила, г/г: А-115 — 78,6, А-117 — 68,9, А-118 — 63,2. Заполимеризовавшиеся образцы отличались

Таблица 2. Компонентный состав образцов

Table 2. The component composition of samples

Компонент, %	Номер образца				
	А-43	А-60	А-114	А-117	А-118
Глина	22,62	21,29	19,8	21,84	17,51
АА	6,22	6,16	5,14	—	5,63
АК	6,26	10,93	15,36	11,55	15,36
МБАА	0,12	0,12	0,11	0,13	0,11
ПСА	0,49	0,51	0,48	0,56	0,48
Сода	0,43	0,41	0,40	0,45	0,52
АсК	—	—	0,08	0,09	0,08
Вода	63,85	60,58	58,54	65,38	60,32

крупной пористостью, диаметр пор составлял 0,5–2 мм.

По полученной формуле (1) можно пере- считать степень набухания свежеприготов- ленных (нано)композитов на набухание воз- душнотухих образцов. В результате получим степень набухания воздушносухого образца $\alpha > 100$ г/г, что позволяет рассматривать воп- росы практического применения этих (нано)- композитов:

$$\alpha = 0,95 \cdot (\eta + \varphi) / (1 - \varphi), \quad (1)$$

где α — степень набухания воздушносухого образца; η — степень набухания свежезаполи- меризованного образца; φ — степень усушки свежезаполимеризованного образца. Для рас- сматриваемых образцов $\varphi = 0,45–0,55$.

Некоторые образцы (А-43, А-114, А-60) без восстановителя (АсК) начинали полимеризо- ваться спустя два–три часа (индукционный период) после соединения всех компонентов, температура образцов возрастала до $50 \div 58$ °С. Во время индукционного периода темпера- тура практически оставалась постоянной (рис. 3).

(Нано)композиты, полученные в результате такой полимеризации, отличались плотно- стью сшивки, степень их набухания в воде, г/г: А-60 — 28, А-114 — 8,3, А-43 — 4,5.

Индукционный период реакции полимери- зации можно объяснить, если воспользоваться представлениями об активных центрах на поверхности глинистых частиц [4, 5].

Известно, что в опытах по полимеризации акриламида и акриловой кислоты, проведен- ных с добавкой 5 % палыгорскита, ПСА, МБАА и тиосульфата натрия установлено вза- имодействие Si-ОН центров поверхности палыгорскита с полимерами. В результате этого увеличивается водопоглощение [9]. Тем не менее в обычных условиях при наличии только окислителя активные центры практически не инициировали реакцию полимеризации.

При контакте минеральных частиц с кис- лотами происходит кислотная активация, ко- торая сводится к почти полному удалению обменных катионов, частичному разрушению глинистого минерала, освобождению катио- нов, находящихся в октаэдрических и изо- морфных тетраэдрических позициях, образо- ванию большого числа кислых и сильнокис- лых центров, обусловленных появлением на ионообменных позициях катионов Al^{3+} и H^+ , образованию амфотерного кремнезема, фор-

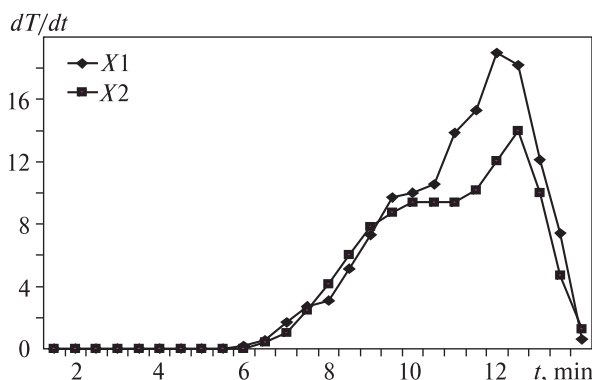


Рис. 4. Скорость подъема температуры при полимеризации (нано)композита с использованием активированного (X1) и природного (X2) палыгорскита

Fig. 4. The rate of temperature rise at polymerization of (nano)composite by activated (X1) and natural (X2) palygorskite

мирующего глобулы из неразрушенного ми- нерала [4, 5].

Взаимодействие акриловой кислоты с по- верхностью глинистых частиц также можно рассматривать как кислотную активацию по- верхности органической кислотой. Хотя такая активация изучена мало, можно полагать, что в качественном смысле она аналогична акти- вации минеральными кислотами.

В опытах, проведенных с участием палы- горскита, активированного акриловой кисло- той, скорость подъема температуры при поли- меризации была значительно выше, чем при использовании частиц природного палыгор- скита этой же крупности (рис. 4). Последнее подтверждает возможность активации гли- нистых минералов акриловой кислотой.

На начальном этапе активизации наблюда- ется образование неустойчивой Н-формы ми- нералов, которая постепенно превращается в Al-форму благодаря обмену ионов водорода, расположенных на базальных плоскостях гли- нистых частиц, на ионы алюминия и, по- видимому, магния в палыгорските, находящи- еся на гранях кристаллитов [5].

На определенной стадии процесса (конец индукционного периода) концентрация про- тонов, образовавшихся вследствие диссоциа- ции воды в поле ионов алюминия и магния, достигает таких значений, при которых гли- нистые частицы вместе с персульфатом аммо- ния образуют окислительно-восстановитель- ную систему. Она инициирует реакцию по- лимеризации акриловой кислоты (композиты)

или сополимеризацию акриламида и акриловой кислоты (наноккомпозиты).

Следует, однако, заметить, что этот вид полимеризации (нано)композитов подлежит дополнительному изучению, поскольку полимеризация происходит нестабильно, а только при стечении благоприятных факторов (оптимального количества активных центров, определенного соотношения между компонентами, достаточного количества воды и т. д.). Если какие-то факторы отсутствуют или выходят за определенные довольно узкие пределы, то реакция полимеризации с длительным индукционным периодом не происходит. Кроме того, генетический переход палыгорскита в монтмориллонит, по-видимому, сопровождается образованием промежуточной рентгеноаморфной фазы, которая замедляет химические процессы в образцах и подвижность мономеров при формировании полимерных цепочек.

За последние десятилетия разработано несколько разновидностей глинополимеров с улучшенными механическими характеристиками [10]. Одна из них заключается в том, что полимеризацию изопронилакриламида производят с помощью тонких пластинок искусственного гекторита $[Mg_{5,34}Li_{10,66}Si_8O_{20}(OH)_4] \times Na_{0,66}$ и персульфата калия в качестве радикального инициатора. При этом сделано предположение, что полимеризация происходит на поверхности минеральных частиц и приводит к сильной адсорбции на ней изопронилакриламида.

Изучение свойств гидрогелей, полученных при набухании (нано)композитов на основе глин IV слоя показывает, что в данном случае есть основания утверждать, что часть глинистых частиц выполняет роль инициаторов полимеризации и сшивателей полимерных цепочек. Последнее подтверждается при синтезе указанных выше (нано)композитов без сшивателя — *N,N'*-метиленисакриламида. В этом случае получается менее плотный объемно-сшитый глинополимер с уменьшенной степенью набухания в воде.

Выводы. Показано, что из природной смеси высокодисперсных минералов — монтмориллонита и палыгорскита — основных минералов глины IV слоя Черкасского месторождения — можно с помощью акриламида, акриловой кислоты и инициаторов реакции полимеризации получить глинополимерные

(нано)композиты, имеющие степень набухания в воде более 100 г/г.

Глина, имеющая небольшое количество примесей, может стать основой для получения (нано)композитов с помощью метода свободнорадикальной полимеризации. С помощью метода термopolyмеризации могут быть получены (нано)композиты на основе любой разновидности глины.

Предполагается, что началу реакции полимеризации способствуют активные центры, образовавшиеся в процессе химической активации акриловой кислотой поверхности минеральных частиц, которые в процессе полимеризации могут выступать дополнительными сшивателями полимерных цепочек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Природные силикаты : строение свойства, реакционная способность. — Киев : Наук. думка, 1992. — 176 с.
2. Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. та ін. Неметалічні корисні копалини. — К.-Львів : Центр Європи, 2006. — 552 с. — (Металічні і неметалічні корисні копалини; Т. 2).
3. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. — 2002. — **44**, № 5. — С. 802—808.
4. Мдивнишвили О.М. Активные центры глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита) : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Киев, 1972. — 32 с.
5. Минченко В.В., Нещипоренко С.П., Мищенко С.Ф., и др. Коагуляционно-кристаллизационное структурирование в минеральных дисперсиях // Физико-химическая механика дисперсных структур : Сб. науч. тр. — Киев : Наук. думка, 1983. — С. 67—79.
6. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. — Киев : Наук. думка, 1966. — 126 с.
7. Чавун С.Н., Новокошинова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные наноккомпозиты : физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. — 2008. — **LI**, № 5. — С. 52—57.
8. 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.
9. Junping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites IX : Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides / clay composites based on various clays // Reactive and Functional Polymers. — 2007. — No 67. — P. 737—745.

10. *Yoshimi Tanaka, Jain Ping Gong, Yoshihito Osada.* Novel Hydrogels With excellent mechanical performance // *Progr. in Polym. Sci.* — 2005. — **30**, Is. 1. — P. 1—9.

Поступила 24.10.2012

*Ю.Г. Федоренко, А.М. Розко,
О.Ч. Туронок, О.В. Дяченко*

**ВИКОРИСТАННЯ МОНТМОРИЛОНІТ-
ПАЛІГОРСКИТОВИХ ГЛИН ІV ШАРУ
ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ СИНТЕЗУ
ГЛІНОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ**

У статті показано, що на основі полімінеральної глини ІV шару Черкаського родовища можуть бути синтезовані глінополімерні (нано)композити вкорінення акриламід у міжшаровий простір кристалітів монтморилоніту та композити, в яких частинки палигорскіту і бентоніту з'єднані ланцюжками сополімерів

акрилової кислоти, акрилату натрію та акриламід. Для спрощення викладу нанокompозити і композити, що синтезуються одночасно, об'єднані одним терміном — (нано)композити.

*Yu.G. Fedorenko, A.M. Rozko,
O.Ch. Turonok, E.V. Diachenko*

**USE OF MONTMORILLONITE-PALYGORSKITE
CLAYS OF THE CHERKASSY DEPOSIT,
LAYER IV, FOR CLAY-POLYMER
NANOCOMPOSITES SYNTHESIS**

The article deals with synthesis of polyacrylamide-clay (nano)composites and composites in which palygorskite and bentonite particles are connected by chains of copolymers of acrylic acid, sodium acrylate and acrylamide on the basis of the Cherkassy deposit, IV layer, polymineral clay. To simplify the discussion, the simultaneously synthesized nanocomposites and composites are unified under a single term — (nano)composites.