

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

А.Н. Розко¹, Ю.Г. Федоренко², И.С. Жарин³

*1 – Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03142, просп. акад. Палладина, 34, г. Киев, Украина*

*2 – Государственное учреждение «Институт геохимии окружающей среды
Национальной академии наук Украины»
03142, просп. Палладина 34, а, г. Киев, Украина*

*3 – Центр инновационных технологий Национального авиационного университета
03058, просп. Космонавта Комарова, 1, г. Киев, Украина*

Глинополимерные композиты на основе бентонитовой глины и акрилата натрия, полученные методом свободнорадикальной полимеризации с длительным индукционным периодом, после максимального набухания в воде с последующей сушкой до постоянного веса в ходе повторного контакта с водой или растворами тетрабората натрия с нитратом ¹³⁷Cs повышают степень свободного набухания и коэффициент распределения ¹³⁷Cs. Это свойство может быть использовано в процессе экологических работ по созданию барьеров, очистке вод от радионуклидов, обезвоживанию жидких углеводородов и т. д. В солевых растворах эффект набухания и сушки проявляется слабо.

Ключевые слова: глинополимерные композиты, набухание, степень свободного набухания, коэффициент распределения, сорбция.

Введение. Глинополимерные материалы это вещества, в которых глинистые частицы (агрегаты) размещаются в пустотах объемной полимерной сетки и выполняют одновременно функции катализатора и сорбента. Благодаря полимерной сетке мелкие глинистые частицы удерживаются в композитах во время их набухания в воде или водных растворах, в ходе сорбции радионуклидов, тяжелых металлов и т. д. Отделить композит после сорбции от воды или раствора гораздо проще, чем глину, которая размокает, диспергируется и образует взвесь, требующую дополнительного отстаивания, центрифугирования или фильтрации.

В литературе описана сорбция радионуклидов композитами, а также набухание композитов и нанокompозитов в воде и водных растворах [1, 3, 4, 7]. Однако рецептуры, способы и условия полимеризации существенно различны, оценить затраты сложно, а результаты, полученные во многих опытах, трудно использовать на практике.

Для практических целей наиболее важными показателями служат высокая степень набухания при минимальном количестве полимерной компоненты и значимая сорбция с оптимальным количеством сорбентов (минеральной компоненты). Сегодня актуален и перспективен поиск способов повышения этих показателей. При этом способы не должны предусматривать изменения в составе композитов и соотношения между минеральной и полимерной компонентами, В этом плане важно изучать повторное набухание и сорбцию.

Особенностям повторного набухания и сорбции глинополимерными композитами внимания практически не уделялось. В то же время глинополимерные материалы, используемые для гидроизоляции и сорбции в барьерах или экранах, периодически оказываются в условиях повышенной или пониженной влажности, т. е. они могут набухать и высыхать. Поведение композитов в этом случае требует дополнительного исследования.

Изменение свойств глинополимерных композитов в результате повторных циклов сушки и

© Розко А.Н., Федоренко Ю.Г., Жарин И.С., 2017

Таблица 1. Состав глинополимерного композита

Компонент	Содержание, %
Бентонит	37,93
Акрилат натрия	15,02
Карбонат натрия	1,58
Гидрооксид натрия	0,03
Персульфат аммония	0,32
МБА*(N,N'- метиленбисакриламид)	0,08
Вода	45,05

Таблица 2. Степень свободного набухания образцов в воде и водных растворах тетрабората натрия после циклов набухания и сушки

Концентрация Na ₂ B ₄ O ₇ , %	Номер цикла и степень набухания, г/г			
	I	II	III	IV
0,00	22,60	40,20	52,10	43,60
0,03	21,80	41,10	36,30	32,90
0,08	19,00	26,80	29,30	26,00
0,15	16,40	22,80	23,30	22,80
0,30	13,80	19,40	18,30	18,20

набухания (сорбции) представляет значительный интерес, изучение его определило **цель данной работы**.

Методы исследований. Для опытов по набуханию и сорбции был синтезирован композит, состав которого приведен в табл. 1. Температура состава на начало полимеризации – 31 °С. Индукционный период полимеризации такого композита составил 40–90 мин [5].

Изучено набухание образцов композита в воде и в водных растворах тетрабората натрия, концентрация которых приведена в табл. 2. В опытах масса образцов была практически одинаковой: $0,85 \pm 0,02$ г.

Синтезированные образцы сушили до влажности 23 ± 1 %, а затем опускали на 24 часа в воду или водные растворы. После завершения набухания образцы извлекали, обмакивали фильтровальной бумагой и взвешивали. По результатам была рассчитана степень свободного набухания. На этом заканчивался первый цикл. Затем следовала повторная сушка до влажности 25 ± 2 % и

набухание в тех же исходных растворах, что и в предыдущем цикле. После повторного набухания определяли массу набухших образцов и выполняли расчет степени свободного набухания. Этим завершался второй цикл и так далее. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Во всех случаях, степень набухания во втором цикле была больше чем в первом. Степень набухания в растворах соли повышалась меньше и зависела от концентрации.

Для изучения сорбции были приготовлены исходные водные растворы, содержащие нитрат радиоцезия, а также соли тетрабората. Объем растворов во всех опытах составлял 20 мл. Масса образцов указана в табл. 3. Процедура проведения опытов была аналогична процедуре изучения набухания с той лишь разницей, что определяли не массу набухших образцов, а активность фильтра после сорбции (табл. 3).

Активность образцов определяли на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором ДГДК и анализатором АИ-1024-95-16. В качестве стандарта использована интеркалиброванная проба загрязненного грунта из ближней зоны Чернобыльской АЭС. Коэффициент активности (Kd) определяли по формуле:

$$Kd = \frac{V}{m} \times \frac{C_o - C_p}{C_p}$$

где V – объем раствора, мл; m – масса образца, г; C_o – активность исходного раствора, Бк/кг; C_p – удельная активность раствора после сорбции, Бк/кг.

Высушенные образцы в следующем цикле помещали снова в растворы с исходной активностью. По полученным результатам рассчитаны коэффициенты распределения ¹³⁷Cs (табл. 4).

Повторная сорбция ¹³⁷Cs из воды увеличилась более чем в 30 раз. Коэффициент распределения ¹³⁷Cs при сорбции из растворов тетрабората натрия уменьшился, так как часть активных центров по-видимому блокируется молекулами тетрабората. В каждом цикле происходило накопление активности на образцах. Результаты, рассчитанные по данным табл. 3, показаны на рис. 1.

Таблица 3. Результаты сорбции ¹³⁷Cs из воды и водных растворов тетрабората натрия

Растворы	Масса образца, г	Активность исходного раствора, Бк/кг	Номер цикла и активность фильтратов, Бк/кг		
			I	II	III
Вода	0,023	616,000	394,200	33,300	36,500
Na ₂ B ₄ O ₇ , 0,03%	0,018	998,300	561,000	243,500	200,000
Na ₂ B ₄ O ₇ , 0,3%	0,022	1055,000	522,100	539,100	671,600

Таблица 4. Коэффициенты распределения при циклической сорбции ^{137}Cs глинополимерным композитом из воды и растворов тетрабората натрия

Раствор	Номер цикла и коэффициент распределения, мл/г		
	I	II	III
Вода	502	15670	14250
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,03%	886	351	451
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,3%	928	869	519

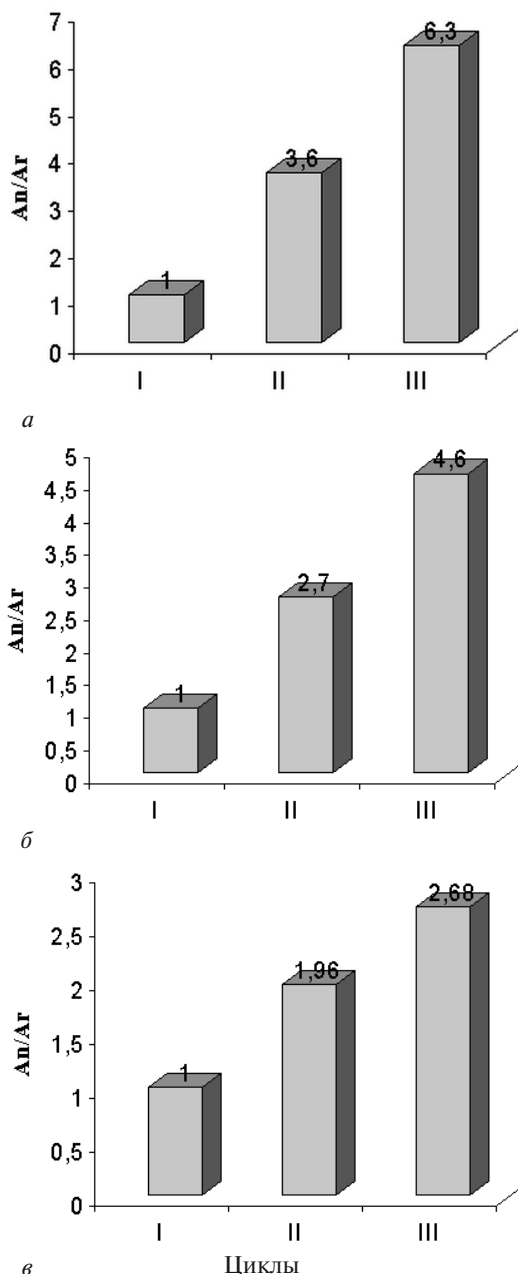


Рис. 1. Относительное накопление активности композитом в ходе сорбции ^{137}Cs : а – из воды; б – из 0,03 % раствора тетрабората натрия; в – из 0,3 % раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. A_n/A_g – отношение активности образца после каждого цикла сорбции n к исходной активности образца A_g

Обсуждение результатов. Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Полимеризация в глинополимерных композитах начинается вблизи активных центров на поверхности глинистых частиц, на которых сорбируются мономеры. В этом случае проявляются каталитические свойства поверхности глинистых частиц при синтезе глинополимерных композитов. Можно предположить, что некоторые полимерные цепочки синтезируются на поверхности глинистых частиц и тем самым блокируют часть активных центров, участвующих в процессах сорбции. Модель структуры глинополимерного композита иллюстрирует рис. 2.

В первый момент полимеризация идет без затруднений, а последующее образование полимерных цепочек происходит уже во все более ограниченном микрообъеме. Цепочки значительно деформируются. Если учесть, что на поверхности глинистых частиц активные центры расположены неравномерно, то понятно, что происходит неравномерная полимеризация. Возникают многочисленные микрозоны, имеющие разные микронапряжения как, на пример в частице каолинита (рис. 3).

Размещение активных центров на поверхности глинистых частиц (каолинита) диагностировано путем вакуумного декорирования золотом [2].

Усредненное по образцам статическое напряжение сдвига композитов после синтеза достаточно высоко ($> 104 \text{ г/см} \times \text{с}^2$), подвижность цепочек ограничена и уменьшается в ходе сушки образцов. Обычно количество воды в синтезированных композитах составляет – 40–50 %, в результате сушки вода испаряется и объем исходных образцов уменьшается на 5–15 %.

В таком виде глинополимерные композиты были использованы для последующих опытов. В контакте с водой под действием осмотических сил образцы начинают набухать, проникающая в образцы вода ослабляет взаимодействие между полимерными цепочками и глинистыми частицами. Объем образцов увеличивается в десятки и сотни раз. У полимерных деформированных цепочек появляется возможность изменить взаимное расположение и приобрести энергетически более выгодную конформацию.

В процессе синтеза глинополимерных композитов происходит сшивка полимерных цепочек молекулами МБА, кроме того часть полимерных цепочек сшивают глинистые частицы (рис. 2) [8] благодаря активным центрам на поверхности этих

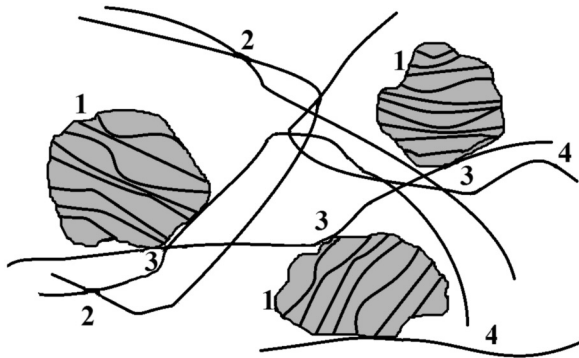


Рис. 2. Модель структуры глинополимерного композита. 1 – глинистая частица; 2 – сшивка полимерных цепочек, 3 – сшивка частиц полимерными цепочками; 4 – полимерные цепочки

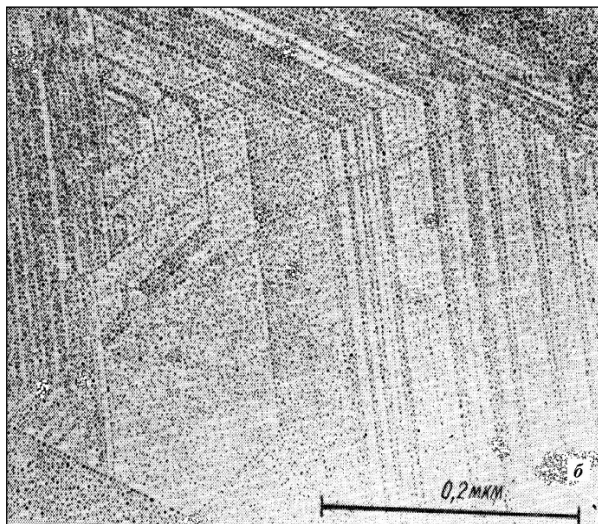
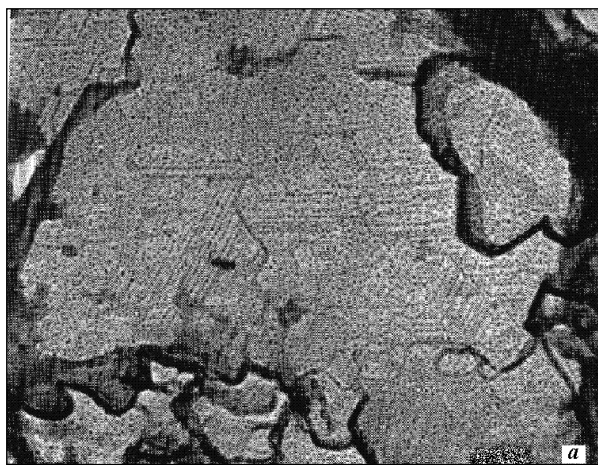


Рис. 3. Активные центры на поверхности глинистой частицы – каолинита: а – эпитаксиально растущего из нескольких центров; б – на поверхности слюд

частиц и возможному вхождению некоторых амидных групп молекул МБА в межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита. Это более слабые сшивки, которые могут частично

нарушаться из-за изменения конформации полимерных цепочек. В общем случае, очевидно, что чем больше сшивок между цепочками и чем меньше полимерных цепочек по отношению к глинистым частицам, тем меньше свободное набухание образцов при контакте с водой или водными растворами солей.

В равновесно набухшем образце имеются поры (каналы), по которым перемещаются катионы к поверхности глинистых частиц, на которых они сорбируются [3]. В ходе сушки набухших композитов поры и каналы образца постепенно сужаются, объем его уменьшается. Из-за неравномерной полимеризации и неравномерного набухания микрозон уменьшение объемов микрозон происходит также неодинаково. Некоторые цепочки отсоединяются от поверхности глинистых частиц, уменьшается количество сшивок между частицами и открываются активные центры на поверхности частиц.

Таким образом, после набухания и повторной сушки образец существенно отличается от исходного. При контакте такого композита с водой набухание будет превышать первоначальное, так как полимерные цепочки имеют более выгодную конформацию.

Синтез глинополимерных композитов осуществлялся при рН 8–8,5. В этих условиях гидратированные катионы натрия частично проникают в межслоевое пространство монтмориллонитовых кристаллитов бентонита. Связь между слоями ослабляется, кристаллиты могут расслаиваться и добавлять в объем некоторое количество активных центров.

Известно, что в композитах используется фракция глинистых частиц < 100 мкм. Если при этом учесть, что толщина кристаллитов монтмориллонита около 7–9 нм [6], а длина 60–100 нм, то очевидно, что все частицы – это агрегаты, состоящие из сотен кристаллитов. В результате набухания и высыхания полимерные цепочки могут расслаивать кристаллиты и разрушать агрегаты частиц, что увеличивает количество активных центров в объеме.

Кроме того, при контакте с водой из образцов вымывается часть мономеров, не принявших участия в процессе полимеризации. За счет появления дополнительных активных центров повышаются сорбционные свойства композитов. Важно, что после каждой сушки появляются центры сорбции и сорбируемое вещество накапливается. Если сорбируется радиоактивное веще-

ство, например ^{137}Cs , то после ряда циклов активность сорбента-композита возрастает.

К сказанному можно добавить, что существует большое количество глинистых минералов и способов полимеризации глинополимерных композитов. Среди них есть варианты, дающие возможность получить более высокие реологические и сорбционные показатели, которые могут быть применены для решения экологических заданий.

Выводы. 1. Показано, что глинополимерные композиты на основе бентонита и акрилата натрия, синтезированные в окислительно-восстановительных условиях с длительным индукционным периодом полимеризации, после набухания и сушки приобретают такие свойства: при повторном контакте с водой или водными растворами тетрабората натрия степень свободного набухания композитов увеличивается в 1,5–2 раза и сохраняется повышенной в последующих нескольких циклах набухания и сушки.

2. В солевых растворах степень набухания увеличивается меньше и зависит от концентрации солей: а) во время повторной сорбции ^{137}Cs из водных растворов коэффициент распределения увеличивается в десятки раз; сорбция ^{137}Cs из растворов, содержащих тетраборат натрия, уменьшается; б) образцы композитов, благодаря полимерной сетке, в которую встроены глинистые частицы, после сорбции (набухания) и сушки не разрушаются и позволяют извлекать их из растворов, сушить и проводить повторные сорбции, накапливая активность образцов.

Предполагается, что изменение свойств композитов после набухания и сушки связано с неравномерностью полимеризации в микрообъемах образцов, изменением конформации полимерных цепочек в результате набухания и сушки, а также частичным восстановлением активных центров на поверхности глинистых частиц после каждого цикла набухания и сушки.

Литература

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, Серия А*. 2002. **44**, № 5. С. 802–808.
2. Куковский Е.Г., Мовчан Н.П., Островская А.Б. и др. Структурные превращения минералов. Киев: Наук. думка, 1984. – 120 с.
3. Розко А.М., Федоренко Ю.Г. Сорбция ^{137}Cs частицами каолинит полиакриламидных композитов. *Геохімія та екологія*. 2009. Вип. 17. С. 93–97.
4. Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Туренок О.Ч., Дяченко Е.В. Водопоглощение каолинит-полимерными композитами. *Мінерал. журн.* 2010. **32**, № 1. С. 45–49.
5. Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Туренок О.Ч., Мазер Є.О. Спосіб формування тривалого індукційного періоду полімеризації. Пат. № 90732. Бюл. № 11. 10.06.2014.
6. Шаркина Э.В., Федоренко Ю.Г., Куковский Е.Г. О субмикроскопической структуре минералов. *Мінерал. журн.* 1980. № 2. С. 44–52.
7. Jun Ping 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. **67**, № 8. P. 737–745.
8. Zhang Weian, Luo Wei, Fang Yue'e Synthesis and properties of novel hydrogel nanocomposites. *Materials Letter*. 2005. **59**. P. 2876–2880.

References

1. Evsikova O.V., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. (2002). Synthesis, swelling and adsorption properties of composites based on polyacrylamide gel and sodium bentonite [Sintez, nabukhaniye i adsorbtsionnyye svoystva kompozitov na osnove poliakrilamidnogo gelya i bentonita natriya]. *High-molecular compounds*. **44**, No. 5. pp. 802-808 [in Ukraine].
2. Kukovskiy Ye.G., Movchan N.P. & Ostrovskaya A.B. (1984). Structural transformations of minerals [Strukturnyye prevrashcheniya mineralov]. Kyiv, Naukova Dumka. 120 p. [in Ukraine].
3. Rozko A.M., Fedorenko Yu.G. (2009). Sorption of ^{137}Cs by kaolinite particles of polyacrylamide composites [Sorbttsiya ^{137}Cs chastitsami kaolinit poliakrilamidnykh kompozitov]. *Geochemistry and Ecology*. No. 17, pp. 93-97 [in Ukraine].
4. Fedorenko Yu.G., Rozko A.N., Turonok O.C. (2010). Water absorption of kaolinite-polymer composites [Vodopogloshcheniye kaolinit-polimernymi kompozitami]. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. **32**, No. 1, pp. 45-49 [in Ukraine].
5. Fedorenko Y.G., Rozko A.M., Turonok O.Ch., Mazer Ye.O. (2014). A method of forming a long induction period of polymerization [Sposib formuvannya tryvaloho induktsynoho periodu polimerizatsiy]. Patent № 90732 [in Ukraine].
6. Sharkina E.V., Fedorenko Yu.G., Kukovskiy Ye.G. (1980). On the submicroscopic structure of minerals [O submikroskopicheskoy strukture mineralov]. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. No. 2, pp. 44-52 [in Ukraine].
7. Jun Ping Zhang, Aiqin Wang. (2007). Study on superabsorbent composites IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides/clay composites based on various clays. *Reactive and Functional Polymers*. **67**, No. 8. pp. 737-745.
8. Zhang Weian, Luo Wei, Fang Yue'e. (2005). Synthesis and properties of novel hydrogel nanocomposites. *Materials Letter*. **59**. pp. 2876-2880 [in China].

Розко А.М.¹, Федоренко Ю.Г.², Жарин И.С.³

1 – ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

2 – Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

3 – Центр інноваційних технологій Національного авіаційного університету

Зміна властивостей глинополімерних композитів для вирішення екологічних завдань

Глінополімерні композити на основі бентонітової глини і акрилату натрію, отримані методом вільнорадикальної полімеризації з тривалим індукційним періодом, після максимального набрякання у воді з подальшим сушінням до постійної ваги за повторного контакту з водою або розчинами тетраборату натрію з нітратом ¹³⁷Cs підвищують ступінь вільного набухання і коефіцієнт розподілу сорбції ¹³⁷Cs. Це може бути використано у процесі екологічних робіт зі створення бар'єрів, очищення вод від радіонуклідів, зневоднення рідких вуглеводнів і т. д. У сольових розчинах ефект набухання і сушки проявляється слабо.

Ключові слова: глінополімерні композити, набухання, ступінь вільного набухання, коефіцієнт розподілу, сорбція.

Rozko A.M.¹, Fedorenko Yu.G.², Zharin I.S.³

1. Government organization «Institute of the Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine»

2. M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Science of Ukraine

3. Center for Innovative Technologies of the National Aviation University

Changing the properties of claypolimers composites to solve environmental problems

Claypolimers composites based on bentonite and sodium acrylate obtained by free radical polymerization with a long induction period after swelling in water to a maximum value, followed by drying to constant weight, with repeated contact with water, increases the degree of free swelling by an average of 2 times. In the solution of sodium tetraborate, the degree of free swelling increases on average from 1.7 times at a solution concentration of 0,03% to 1,4 times 0,3% solution. After the first swelling cycle in water and drying, the distribution coefficient of ¹³⁷Cs increases almost 30-fold. The same index in solutions of sodium tetraborate decreases by 1,3–2 times. In all cases of repeated contact between the dried samples and the radioactive solution, additional sorption (active) centres occur and, as a consequence, accumulate activity on the samples. This can be used when the made to create environmental barriers, water purification from radionuclides, dehydration and liquids etc. The salt solutions and drying the swelling effect is weak.

Keywords: clay polymeric composites, swelling, degree of free swelling, distribution coefficient, sorption.

Поступила 16.03.2017