

УДК: 550.4.422:631:66.047

ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

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

Федоренко Ю.Г. н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Розко А.Н. ст.н.с, канд.геол.н., Институт геохимии минералогии и рудообразования НАН Украины al.rozko@gmail.com

Жарин И.С. вед.специалист, Центр инновационных технологий Национального Авиационного Университета

Влагопоглощение глинополимерными композитами происходит как путем конденсации влаги в гидрофильных порах и капиллярах, так и за счет внедрения конденсата в стенки пор и капилляров под действием осмотических сил, обуславливающих набухание образцов.

Гигроскопическая влажность образцов при 12÷16°C может достигать более 75% и зависеть от температуры активирования, состава и условий их полимеризации.

Активация образцов выше 150°C снижает суммарное влагопоглощение композитами, по-видимому, за счет деструкции и частичной имидизации в полимерной компоненте.

Способность глинополимерных композитов поглощать значительное количество паров воды в сочетании с их невысокой стоимостью позволяет прогнозировать применение этих материалов в процессах понижения высокой влажности, при борьбе с коррозией, для консервирования и длительного хранения оборудования и т.д.

Ключевые слова: глинополимерные композиты, набухание, гигроскопичность, влагопоглощение.

Введение

Свойство материалов поглощать влагу из воздуха (гигроскопичность) играет важную роль при организации процессов сушки и увлажнения, длительном хранении, борьбе с коррозией, транспортировке грузов в условиях повышенной влажности и т. д.

Для уменьшения влажности воздуха и тем самым снижения воздействия влаги на материалы и изделия используются силикагели различных марок, которые после прогрева (активирования) становятся достаточно гигроскопичными и применяются в случаях упомянутых выше.

В последние десятилетия были разработаны и находят практическое применение новые материалы – глинополимерные композиты и нанокompозиты: КАВЕЛАСТ, НАТЛЕН-1, НАТЛЕН-2, ИзоРиФ-1 и другие. Эти вещества получены путем соединения минерального вещества (чаще всего глины) с органическим полимером. В качестве последнего используют полиакриламид, полиакрилат натрия или кальция, акриловую кислоту и др. Соотношение между количеством минеральных веществ и полимеров может меняться в широких пределах в зависимости от направления использования этих композитов.

Значительный интерес среди глинополимерных материалов, благодаря их низкой стоимости, вызывают композиты, содержащие 50% и более минеральной компоненты – бентонитовой глины. Такие композиты на основе бентонитовой глины, акриламида и

© Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Жарин И.С. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

акрилата натрия были синтезированы методами термо- или свободно-радикальной полимеризации. Получены сведения об их свойствах: набухания в воде и водных растворах солей [1], сорбции радионуклидов и тяжелых металлов [2, 3], полимеризации с длительным индукционным периодом [4], снижением фильтрации воды или водных растворов и т.д.

Влагопоглощающие свойства (гигроскопичность) пористых композитов практически не рассматривались.

Целью данной работы было изучение процессов, происходящих с композитами при контакте с насыщенными парами воды.

Экспериментальная часть

Для опытов методом термополимеризации были получены образцы крупнопористых глинополимерных композитов (рис. 1), которые в сухом виде содержали бентонита 66,2 %, полиакрилата натрия 26,3%, остальные 7,5 % составляли N,N' – метиленбисакриламид, персульфат аммония, карбонат натрия, акриловая кислота.



Рис. 1. Образец крупнопористого глинополимерного композита

Образцы массой 4÷6 г высушивали при температуре 105°C в течение 12 часов. Одновременно в тех же условиях сушились (активировались) силикагели марок КСКГ, МСКГ, МСМК. После сушки все образцы взвешивались и помещались в эксикатор, на дне которого была вода, т.е. образцы все время находились в атмосфере насыщенных паров воды. Спустя некоторое время образцы извлекались, взвешивались и возвращались в эксикатор для продолжения влагопоглощения. По результатам измерений рассчитывалась гигроскопическая влажность (w). Полученные результаты представлены на рис 2.

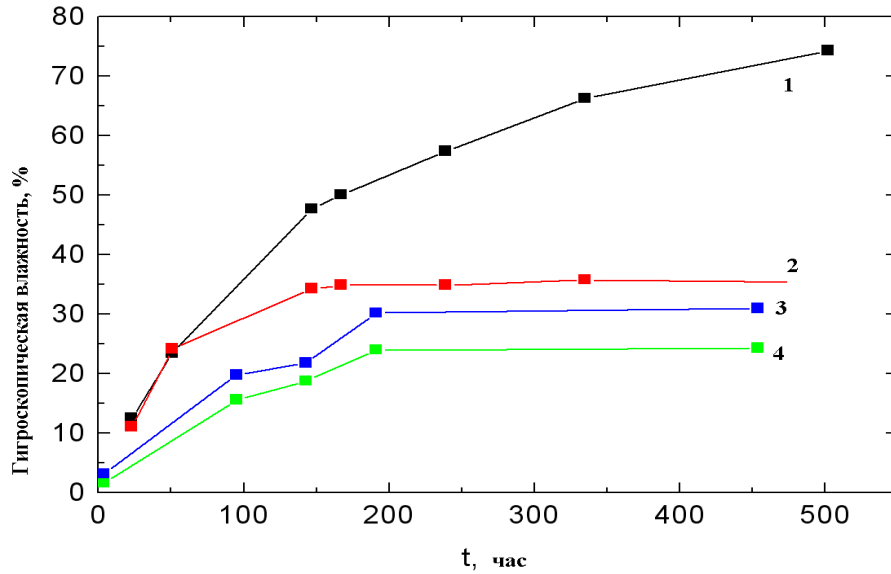


Рис. 2 Кінетика підвищення гігроскопічної вологості композита (1) і різних марок силікагелів КСКГ - (2), МСКГ - (3), МСМК - (4).

Если композит и силікагель после гігроскопічного зволоження висушити при 105°C до постійної маси і помістити в атмосферу насичених парів води, то вони повторно поглинають вологу з кінетикою, близькою до первонаочальній (рис. 3). Все образці знаходились в одному ексикаторі.

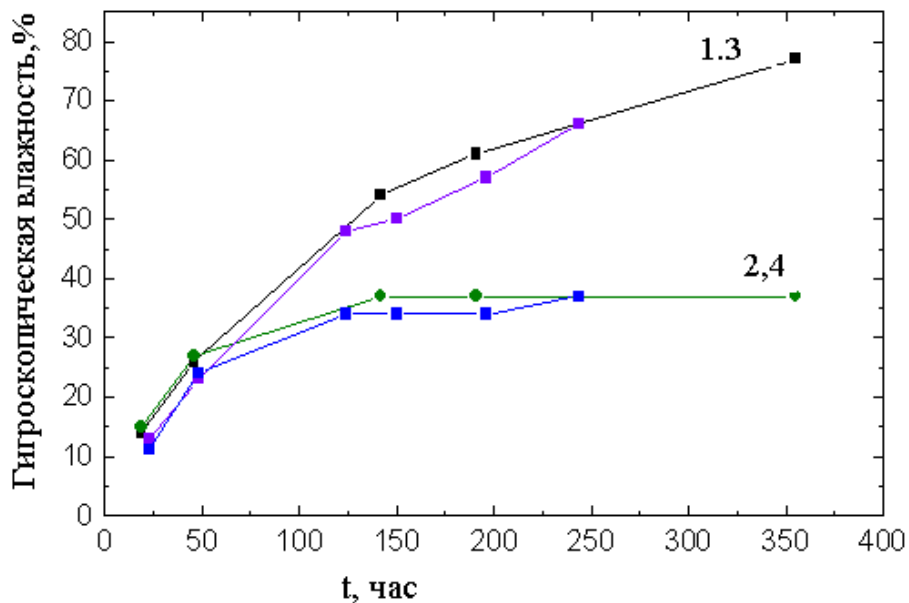


Рис. 3 Кінетика повторного підвищення гігроскопічної вологості образців композит (1, 3) і силікагелів КСКГ (2, 4) після сушки при $T 105^{\circ}\text{C}$.

Некоторые силикагели рекомендуется активировать при температуре свыше 150°C. Сравнительные результаты влагопоглощения, полученные после активирования силикагеля и композита при температуре 160°C, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влагопоглощение композитом и силикагелем после активации при температуре 160°C.

Продолжительность эксперимента, час	Влагопоглощение, %	
	Композит	Силикагель КСКГ
225	35,9	31,0
295	54,0	55,0
537	57,8	65,5
605	59,3	75,7

Обсуждение результатов

Известно, что размер областей когерентного рассеивания (ОКР) вдоль нормали к базальным плоскостям кристаллитов основного минерала бентонитовых глин – монтмориллонита, составляет (7÷10) нм [5].

В работе [6] показано, что размер ОКР совпадает с толщиной кристаллитов. Глинистые минералы со слоистой структурой имеют при таких толщинах кристаллитов удельную поверхность 60÷80 м²/г. Если в монтмориллоните производится замена межслоевых катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ на катионы Na⁺, то связь между слоями ослабевает и кристаллиты монтмориллонита могут расслаиваться, тем самым увеличивая удельную поверхность образцов, которые в водной суспензии превращаются в глинистый гидрогель. При синтезе композитов в такой гидрогель вводятся молекулы мономера – акрилата натрия. После распределения мономера в объеме производится полимеризация, в результате которой формируется объемная полимерная сетка из полимерных цепочек, сшитых друг с другом молекулами N,N' – метиленбисакриламида, а также глинистыми частицами, благодаря наличию на их поверхности активных центров. В итоге получается совокупность высокодисперсных глинистых частиц среди полимерных цепочек – глинополимерный композит.

Если после синтеза композит высушить, то из него удалится вода и он уменьшится в объеме, сожмутся поры и капилляры и в конце сушки он превратится в твердое вещество с порами и капиллярами, сопоставимыми по величине с размерами глинистых частиц. В таком виде композит, имеющий разветвленную систему тонких гидрофильных пор и капилляров, приближается по структуре к силикагелям и может рассматриваться как вещество, способное

поглощают пары воды за счет их капиллярной конденсации в гидрофильных капиллярах. Сказанное подтверждается начальными участками кривых (рис. 2, 3).

В отличие от твердых силикагелей, композиты при контакте с водой начинают набухать под действием осмотических сил. Объем образцов в этом случае возрастает за счет увеличения диаметров пор и капилляров. Процесс набухания накладывается на конденсацию в капиллярах и зависит от состава композитов, режимов полимеризации, соотношения между минеральной и органической компонентами композитов, температуры опытов и т.д.

В ограниченном объеме (эксикаторе) при отношении объема композита к внутреннему объему эксикатора как 1 : 200 25 г композита в виде псевдокубических частиц, имеющих суммарную наружную поверхность около 90 см², после предварительной сушки при температуре 110°С в течение 6 часов снижали относительную влажность с 70% до 7 ± 2 %.

В насыщенных парах воды при температуре 12-16°С выдерживались образцы бентонитовой глины (Са, Mg форм монтмориллонита) основного минерального компонента глинополимерных композитов и полимерного материала Экофлок, представляющего сополимер акрилата натрия и акриловой кислоты – близкого аналога полимерной компоненты в композитах. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Влагопоглощение бентонитом и суперабсорбентом марки Экофлок.

Продолжительность эксперимента, час	Влагопоглощение, %	
	Бентонит	Экофлок
25	21	11
144	25,8	43,8
317	27,5	63,1
408	28,4	72,1
600	30,8	85

Показано, что практически не набухающая Са, Mg форма бентонитовой глины поглощая влагу преимущественно за счет капиллярной конденсации, имеет гигроскопическую влажность намного меньше, чем глинополимерный композит. А достаточно высокие показатели гигроскопической влажности Экофлока создаются за счет его набухания под действием осмотических сил. Образец размягчается и становится липким.

Если условно составить смесь бентонитовой глины и Экофлока в пропорциях минеральной и полимерной компонент глинополимерного композита и оценить влагопоглощение такой смеси, то окажется, что за одинаковый период времени такая смесь будет иметь влагопоглощение около 43 %, что примерно в 1,7 раза меньше, чем влагопоглощение глинополимерного композита. При синтезе в композите формируется

структура гидрофильных пор. По-видимому, за счет дополнительного участия активных центров, расположенных на поверхности глинистых частиц, в процессах полимеризации такие поры повышают влагопоглощение композитов.

Выводы

Установлено, что глинополимерные композиты с содержанием минеральной компоненты (бентонитовой глины) более 50 %, полученные методом термополимеризации и активированные при температуре 105°C, являются гигроскопичными материалами.

Показатели гигроскопической влажности композитов в начале процесса влагопоглощения сопоставимы с показателями силикагелей, активированных при той же температуре. Наряду с капиллярной конденсацией в образцах происходит влагопоглощение, обусловленное осмотическими силами. В результате суммарное влагопоглощение становится больше, чем у силикагелей разных марок. После сушки при повторном влагопоглощении этот процесс повторяется.

Активация образцов выше 150°C повышает влагопоглощение силикагелями и снижает суммарное влагопоглощение композитами, по-видимому, за счет деструкции и частичной имидизации в полимерной компоненте.

Способность глинополимерных композитов поглощать значительное количество паров воды в сочетании с их невысокой стоимостью позволяет прогнозировать применение этих материалов в процессах понижения высокой влажности, при борьбе с коррозией, для консервирования и длительного хранения оборудования и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия. // Высокомолекулярные соединения. – 2002. – Серия А, т.44, №5, – С.802-808.
2. Litvinenko Yu.V., Fedorenko Yu.G., Rozko A.N., Kadoshnikov. V.M., Yurzhenko V.V. Special polymeric mineral composites With increased sorption activity to the transition metal ions / Материалы конференции 2nd CEEP Workshop on Polymer Science, (24 - 25 october 2014). – Institute Macromolecular chem. Iasi, Romania, 2014. – P. 166-168.
3. Розко А.М., Федоренко Ю.Г., Коромысличенко Т.И., Шабалин Б.Г Сорбція ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr глинополімерними (нано)композитами з сольових розчинів // Пошукова та екологічна геохімія, № 1 (13), 2013 – С. 20 – 23.
4. Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Туронок О.Ч., Мазер Є.О. Спосіб формування тривалого індукційного періоду полімеризації // Патент № 90732. Бюл. № 11. 10.06.2014.

5. Шаркина Э.В. Федоренко Ю.Г., Куковский Е.Г. О субмикроскопической структуре минералов. // Минер. журнал. – 1980. – № 2. – С. 44-52.
6. Федоренко Ю. Г., Куковский Е. Г., Кадошников В.М., Шаркина Э.В. Рентгеновское изучение особенностей тонкой структуры кристаллов природных и модифицированных каолинитов // Сб. Кристаллохимия и структурные особенности минералов. – Л.: Наука, 1976. – С.71 – 75.

REFERENCES

1. O. Evsikova, S. Starodubtsev, A. Khokhlov. Sintez, nabukhaniye i adsorbtsionnyye svoystva kompozitov na osnove poliakrilamidnogo gelya i bentonita natriya [Synthesis, swelling and adsorption properties of composites based on polyacrylamide gel and sodium bentonite]. // *High-molecular compounds*. –2002.– Series A, 44, №5, – P.802-808 [in Russian].
2. Yu. Litvinenko, Yu. Fedorenko, A. Rozko. Special polymeric mineral composites With increased sorption activity to the transition metal ions: 2nd CEEP Workshop on Polymer Science, (24 - 25 october 2014). – Institute Macromolecular chem. Lasi, Romania, 2014. – P. 166-168 [in Romania].
3. A. Rozko, Yu. Fedorenko, T. Koromyslychenko. Sorbtsiya ¹³⁷Cs ta ⁹⁰Sr hlynopolimernymy (nano)kompozytamy z sol'ovykh rozchyniv // Sorption of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr hlynopolimernymy (nano) composites with salt solution [Search and environmental geochemistry]. – 1 (13), 2013. –S. 20-23. [in Ukraine].
4. Y. Fedorenko, A/Rozko M, & Turonok O. (2014) Sposib formuvannya tryvaloho induktsiynoho periodu polimerizatsiy [A method of forming a long induction period of polymerization] // Patent № 90732. [in Ukraine].
5. E. Sharkina, Yu. Fedorenko.G., Ye. Kukovskiy. (1980) O submikroskopicheskoy strukture mineralov [On the submicroscopic structure of minerals]. // *Miner. Journal*.– 1980. № 2. – S. 44 – 52 [in Ukraine].
6. Yu. Fedorenko, Ye. Kukovskiy, V. Kadoshnikov. Rentgenovskoye izucheniye osobennostey tonkoy struktury kristallov prirodnykh I modifitsirovanykh kaolinitov [X-ray study of the fine structure of crystals] // *Sb. Crystal chemistry and structural features of minerals, Science*, - L, 71 - 75. [in Ukraine].

ГИГРОСКОПИЧНІСТЬ ГЛИНОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Жарін І.С.

Федоренко Ю.Г., н.с., б/с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Розко А.М., ст.н.с, канд.геол.н., Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення НАН України, al.rozko@gmail.com

Жарін І.С., пров.спеціаліст, Центр інноваційних технологій Національного Авіаційного Університету

Вологопоглинання глинополімерними композитами відбувається як шляхом конденсації вологи в гідрофільних порах і капілярах, так і за рахунок проникнення конденсату в стінки пор і капілярів під дією осмотичних сил, які обумовлюють набухання зразків.

Гігроскопічна вологість зразків за 12 ÷ 16°C може сягати більше 75% і залежати від температури активації, складу і умов їх полімеризації.

Активация зразків за температури вище 150°C збільшує вологопоглинання силікагелями та знижує сумарне вологопоглинання композитами, ймовірно, за рахунок деструкції або часткової імідизації в полімерній компоненті.

Здатність глинополімерних композитів поглинати значну кількість парів води у поєднанні з їх невисокою вартістю дозволяє прогнозувати застосування цих матеріалів у процесах зниження високої вологості, при боротьбі з корозією, для консервації та тривалого зберігання обладнання і т. д.

Ключові слова: глинополімерні композити, набухання, ступінь вільного набухання, гігроскопічність, вологопоглинання.

HYGROSCOPICITY OF CLAYPOLYMERIC COMPOSITES

Yu. Fedorenko, A. Rozko, I. Zharin

Yu. Fedorenko, Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine"

A. Rozko, Ph.D (Geology), Senior Researcher in the M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine, al.rozko@gmail.com

I. Zharin, Leading Specialist in Center for Innovative Technologies of the National Aviation University

Moisture absorption by clay polymer composites occurs both by condensation of the moisture in the hydrophilic pores and capillaries, and by introduction of the condensate into the walls of pores and capillaries under the influence of osmotic forces that cause swelling of the samples.

The hygroscopic humidity of the samples at 12 ÷ 16 ° C can exceed 75% and depends on the activation temperature, the composition and the conditions for their polymerization.

Activation of the samples at the temperature over 150 ° C increases the moisture absorption by the silica gels and reduces the total moisture absorption by the composites, apparently due to the destruction or partial imidization in the polymer component.

The ability of the clay polymeric composites to absorb a significant amount of the water vapor combined with their low cost allows us to suggest the use of these materials in the high humidity environments for prevention of corrosion, conservation and long-term storage of equipment, etc.

Key words: clay polymeric composites, swelling, hygroscopicity, moisture absorption.