

УДК 624.131.414.3:(549.623.91+678.745.842)

Ю.Г. Федоренко, А.Н. Розко, О.Ч. Туренок, Е.В. Дяченко

ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ КАОЛИНИТ-ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ

С использованием метода свободнорадикальной полимеризации акриламида в водных суспензиях каолинитов получены каолинит-полимерные композиты. Показано, что водопоглощение композитов практически не зависит от дисперсности и степени совершенства кристаллитов каолинитов и в значительной мере определено их структурно-механическими характеристиками и условиями проведения водопоглощения.

Введение. Получение глино-полимерных композитов (ГПК) представляет значительный интерес для промышленности и с научной точки зрения [10]. Одно из направлений разработок состоит в создании водоудерживающих гидрогелей на основе сшитых акрилатных (со) полимеров и глинистых минералов [8, 9]. Наиболее часто при создании таких материалов благодаря своей коммерческой доступности и технологичности в качестве мономера используется акриламид (АА), а сшивающего агента — N,N' — метиленабисакриламид (МБАА). Кроме того, данная система идеальна для получения полимеризации в суспензиях глинистых частиц с жесткой структурой в силу ее нейтрального характера (рН раствора АА составляет 5—6).

Типичный глинистый минерал с жесткой структурой — каолинит. Он состоит из кристаллитов плоской формы и является одним из наиболее распространенных глинистых минералов, имеющих наименьшие изоморфные замещения в структуре и неупорядоченность, связанную в основном с особенностью смещения смежных слоев в кристаллитах [2]. От особенности строения кристаллической структуры каолинитов, формы и размера частиц, наличия макро- и микропримесей зависят их характеристики — удельная поверхность, емкость катионного обмена и количество связанной воды [3, 4].

Синтез КПК произведен нами в коагуляционной системе: каолинит — АА — вода, в которой АА полимеризуется в присутствии каолинитовых частиц. Известно, что каолиниты из разных месторождений, имея близкий химический состав, различны по физико-химическим, реологическим и другим свойствам.

Цель работы — изучение факторов, наиболее влияющих на процесс синтеза КПК и формирование их способности к водопоглощению. Именно это свойство представляет практический интерес и в ряде случаев служит определяющим при выборе глинистых минералов в качестве сырья для получения ГПК.

Объекты и методы исследования. Для опытов были отобраны каолиниты из таких месторождений Украины: Глуховецкого, Просьяновского, Глуховского, которые характеризуются разной степенью упорядоченности структуры и размером кристаллитов [4, 6] (табл. 1).

Для получения КПК в водный раствор АА вводили навески каолинитов и тщательно перемешивали до получения однородной суспензии, затем в смесь добавляли раствор МБАА. Окислительно-восстановительные условия синтеза полиакриламида (ПАА) создавали с помощью персульфата аммония и аскорбиновой кислоты. Во всех опытах по полимеризации условия их проведения оставались неизменными. При синтезе композитов соотношение массы АА к МБАА составляло 24 : 1. Количество каолинита в композите варьировало от 7,9 до 48,3 %.

При контакте каолинитовых частиц с раствором АА происходит сорбция молекул АА

© Ю.Г. Федоренко, А.Н. Розко,
О.Ч. Туренок, Е.В. Дяченко, 2010

на них. Для ее оценки 5 г каолинита смешивали с 100 мл 9,3 %-го раствора АА и выдерживали в растворе в течение пяти суток, периодически перемешивая. Определение концентрации АА в растворе после отделения раствора от сорбента производили путем измерения двойных связей бромид-броматным методом [5].

Для изучения водопоглощения (набухания с увеличением массы) образцы помещали в дистиллированную воду. Через определенные промежутки времени их извлекали, промокали фильтровальной бумагой, взвешивали и для продолжения опыта снова опускали в воду.

Степень набухания образцов вычислена по формуле:

$$\chi_{обр} = \frac{m_{н.о} - m_{и.о}}{m_{и.о}}, \quad (1)$$

где $m_{н.о}$ — масса набухшего образца, $m_{и.о}$ — масса исходного образца.

Максимальной считали такую степень набухания, при которой масса набухающего образца за двое суток увеличивалась не более чем на 0,5 %. С учетом того, что набухание КПК происходит только за счет ПАА, может быть полу-

Таблица 1. Физико-химические характеристики каолинитов
Table 1. Physical and chemical characteristics of kaolins

Каолинит	Глуховецкий	Просьяновский	Глуховский
Удельная поверхность, м ² /г	10	20	70
Толщина кристаллитов, нм	65	40	8
Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г	2,8	5,2	1,4
Степень совершенства структуры*	1,45	1,14	0,65

Примечание. * — степень совершенства структуры определена по методу Хинкли [4].

Таблица 2. Набухание образцов композитов, полученных при разных режимах подготовки
Table 2. Swelling of composites obtained under various conditions of sample preparation

Способ подготовки	Максимальная степень набухания образцов композита, г/г	Степень набухания ПАА в композите, г/г
I	14,47 ± 0,29	21,3
II	14,52 ± 0,37	21,4
III	14,20 ± 0,98	20,9

чена следующая формула:

$$\chi_{ПАА} = \frac{\chi_{обр}}{1 - \frac{m_k}{m_b} \chi_{обр}}, \quad (2)$$

где $\chi_{обр}$ — степень набухания образца композита, $\chi_{ПАА}$ — степень набухания ПАА в образце, m_k — масса каолинита в образце, m_b — масса воды в образце.

Изучение водопоглощения КПК проводили также при повышенной температуре. С этой целью образцы КПК массой 100 ± 3 мг помещали в кипящую дистиллированную воду. Одновременно такие же образцы помещали в воду с температурой 25 °С. Спустя некоторое время образцы взвешивали и снова опускали в воду для продолжения набухания.

Обсуждение результатов. Подготовку к синтезу КПК проводили несколькими способами.

I. Образец глуховецкого каолинита массой 10 г перемешивали в 100 мл воды мешалкой с 770 об./мин в течение 4 мин, затем в суспензию вливали 100 мл 20 %-го раствора АА.

II. Каолинитовую суспензию соединяли с раствором АА, предварительно перемешанным мешалкой с такими оборотами, как и в способе I.

III. Суспензию глуховецкого каолинита и раствор АА соединяли вместе и перемешивали вручную.

Во всех трех режимах полимеризацию АА в окислительно-восстановительной среде проводили при одном и том же соотношении между компонентами.

После высыхания композитов, полученных тремя способами, отбирали по шесть образцов массой 25 мг и изучали их свободное набухание в дистиллированной воде (табл. 2).

Приведенные результаты статистически неразличимы. Следовательно, на набухание образцов КПК способ подготовки композита к синтезу практически не влияет.

Таблица 3. Сорбция АА из водного раствора каолинитами
Table 3. AA sorption by kaolins from water solution

Каолинит	Концентрация исходного раствора	Концентрация раствора после сорбции	Доля АА, сорбированного каолинитом
	%		
Глуховецкий	9,3	8,5	8,6
Просьяновский	9,3	8,4	9,7
Глуховский	9,3	7,95	14,5

Доля АА, сорбированного разными каолинитами, различается почти в полтора раза (табл. 3), в то время как удельная поверхность глуховского каолинита более чем в шесть раз превышает аналогичный показатель глуховецкого каолинита. В этом случае справедливо допустить, что молекулы АА сорбируются боковыми поверхностями кристаллитов, т. е. поверхностями со значительными наружными связями, имеющими наибольшую фрактальную размерность [7].

Результаты проведения опытов с одинаковым содержанием каолинита в частицах композитов представлены в табл. 4.

Степень набухания АА, полимеризованного в суспензиях разных каолинитов, также статистически неразличима, т. е. не зависит от природы каолинита, от степени совершенства его структуры и дисперсности кристаллитов.

Результаты, полученные при изучении набухания образцов КПК, содержащих разное

количество каолинита — от 7,9 (2,1 мг) до 48 % (12,1 мг), приведены в табл. 5, из которой следует, что в образцах композита массой 25 мг увеличение количества каолинита до 36 % (9 мг) практически не меняет степень набухания ПАА.

С увеличением количества каолинита до 48 % степень набухания образца композита

Таблица 5. Набухание образцов композита, содержащих разное количество каолинита

Table 5. Swelling of composites with various kaolin contents

Масса образца, мг	Масса каолинита в образце, мг	Максимальная степень набухания каолинита, г/г					
		Глуховецкий		Просьяновский		Глуховский	
		$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$
25	2,1	15,2	16,6	18,6	20,3	20,9	22,8
25	5,5	13,0	16,7	16,0	20,5	16,7	21,4
25	9,0	11,4	17,8	12,9	20,2	16,0	25,0
25	12,1	9,9	19,2	7,9	15,3	9,9	19,2

Таблица 4. Сравнительное изучение набухания образцов композитов при содержании каолинита в частицах 32 %

Table 4. Comparative study of swelling of composites containing 32 % of kaolin in the particles

Максимальная степень набухания образцов каолинита, г/г					
Глуховецкий		Просьяновский		Глуховский	
$\chi_{комп}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{комп}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{комп}$	$\chi_{ПАА}$
12,7	18,7	12,0	17,6	12,8	18,8
12,8	18,8	11,7	17,2	13,5	19,9
11,7	17,2	13,7	20,1	13,0	19,1
11,9	17,5	13,2	19,4	13,4	19,7
12,0	17,6	12,5	18,4	11,2	16,5
12,1	17,8	13,4	19,7	12,6	18,5
	$17,9 \pm 0,7$		$18,7 \pm 1,2$		$18,8 \pm 1,3$

Таблица 6. Набухание образцов композита массой 35 мг, содержащих 36 % каолинита

Table 6. Swelling of 35 mg composite samples containing 36 % of kaolin

Степень набухания КПК, г/г					
Глуховецкий		Просьяновский		Глуховский	
$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$
12,7	15,9	12,0	15,0	12,8	16,0
12,8	16,0	11,7	14,6	13,5	16,9
11,7	14,6	13,7	17,1	13,0	16,3
11,9	14,9	13,2	16,5	13,4	16,8
12,0	15,0	12,5	15,6	11,2	14,0
12,1	15,1	13,4	16,8	12,6	15,8
	$15,3 \pm 0,6$		$15,9 \pm 1,1$		$16,0 \pm 1,1$

Таблица 7. Набухание образцов КПК при разной температуре

Table 7. Swelling of KPC samples at different temperatures

Показатели набухания образцов КПК	Каолинит					
	Глуховецкий		Просьяновский		Глуховский	
	25 °С	100 °С	25 °С	100 °С	25 °С	100 °С
Максимальная степень набухания, г/г	9,7	14,4	9,0	14,8	7,6	11,4
Коэффициент корреляции, R (1)	0,97	0,99	0,97	0,99	0,94	0,99
Константа скорости набухания, $\times 10^5$ 1/с (2)	6,0	7,4	5,7	7,2	6,4	8,2
Коэффициент корреляции, R (3)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,97	0,97

Примечание. 1 — коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными значениями степени набухания частиц КПК; 2 — константа скорости набухания, определенная по уравнению формальной кинетики для необратимых процессов [1]; 3 — коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными значениями логарифмов относительного прироста степени набухания.

уменьшается, при этом набухание ПАА в образце с просяновским и глуховским каолинитами уменьшается, а с глуховецким увеличивается.

Изучение набухания образцов композита массой по 25 мг, содержащих в своем составе 36 % разных каолинитов, показало, что средние значения степени набухания ПАА в частицах при доверительной вероятности $P = 0,95$ статистически неразличимы (табл. 6).

Влияние структурных различий каолинитов и дисперсности их частиц, поверхность которых имеет низкую емкость катионного обмена, на полимеризацию АА незначительно. Степень набухания образцов ПАА, заполненных в тех же условиях, но без добавки каолинита, составила $\chi_{ПАА} = 19,60 \pm \pm 2,24$ г/г и может варьировать от опыта к опыту в зависимости от условий его проведения, но во всех случаях остается близкой к значениям, рассчитанным по набуханию образцов КПК (табл. 3—5).

Полимеризация АА в водной суспензии каолинита начинается в многочисленных центрах и постепенно распространяется по объему суспензии. При этом в объемную сетку ПАА могут встраиваться только мельчайшие частицы каолинита. При достаточно густой полимерной сетке более крупные частицы каолинитов (агрегаты) в сетку практически не встраиваются и некоторое время перемещаются навстречу друг другу фронтами полимеризации до образования сгустков (флокул). В этом процессе суммируется влияние многих случайных факторов: количество и скорость образования центров полимеризации, неоднородность суспензии при перемешивании и т. д., в результате сочетания которых изменяются условия полимеризации и степень набухания композитов. Именно агрегаты каолинитов определяют особенности полимеризации АА и последующее водопоглощение частицами КПК.

Если изменить условия проведения набухания КПК, например, повысить температуру до 100 °С, то степень набухания также увеличится (табл. 7).

Во всех случаях независимо от природы каолинита с повышением температуры отмечается существенное увеличение максимальной степени и константы скорости набухания. Близкие значения этих характеристик для об-

разцов ГПК с разными каолинитами подчеркивают слабое влияние дисперсности и степени совершенства структуры кристаллитов каолинитов на набухание при повышенной температуре. С возрастанием температуры повышается кинетическая энергия молекул воды, частично ослабляются и разрываются водородные связи, больше появляется мономерных молекул, усиливаются тепловые колебания объемно сшитой полимерной решетки. По-видимому, часть звеньев получает возможность изменить конфигурацию и перегруппироваться так, чтобы уменьшить напряжения, возникающие в системе при объемной полимеризации образца. Все это облегчает проникновение молекул воды в полимерную сетку, что приводит к увеличению скорости и степени набухания КПК.

В проведенных опытах все каолиниты использованы в виде порошков, размер частиц которых был меньше 200 мкм. Учитывая относительно слабую зависимость полученных результатов от степени совершенства структуры и дисперсности каолинитов, следует полагать, что при синтезе КПК в указанных выше режимах определяющей характеристикой служит агрегатный состав каолинитов, который в наших опытах был практически одинаковым.

В каолинитовых суспензиях при синтезе КПК разделение каолинитовых частиц на отдельные кристаллиты не происходило, они существовали в виде скоплений (агрегатов), в которых могли быть соединены друг с другом по схемам: ребро — ребро, ребро — грань и грань — грань.

Выводы. В работе изучено влияние дисперсности и степени совершенства структуры кристаллитов природных каолинитов на синтез и свободное набухание в воде образцов КПК.

Показано слабое влияние этих физико-химических характеристик каолинитов на набухание образцов КПК. В условиях проведения синтеза КПК каолинитовые кристаллиты существуют в виде агрегатов, которые влияют на набухание образцов КПК, т. е. определяющими характеристиками служат структурно-механические свойства каолинитов.

Степень набухания ПАА в образцах композитов, содержащих минерал с жесткой структурой, может быть оценена, если известна степень набухания этого композита.

1. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. — М. : Высш. шк., 1967. — 784 с.
2. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. — Киев : Наук. думка, 1966. — 125 с.
3. Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Русько Ю.А. и др. Каолины Украины. — Киев : Наук. думка, 1982. — 368 с.
4. Русько Ю.А. Каолинизация и каолины Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1976. — 160 с.
5. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л. : Химия, 1972. — 416 с.
6. Федоренко Ю.Г., Куковский Е.Г., Кадошников В.М. и др. Рентгеновское изучение особенностей тонкой структуры кристаллов природных и модифицированных каолинитов // Кристаллохимия и структурные особенности минералов. — Л. : Наука, 1976. — С. 71—75.
7. Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Качинський А.Б. та ін. Адсорбція радіонуклідів і фрактальні розмірності мінеральних фаз забруднених ґрунтів // 36. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — К., 2004. — Вип. 9. — С. 69—75.
8. Li A., Wang A. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite // Eur. Polym. J. — 2005. — 41, No 7. — P. 1630—1637.
9. Santiago F., Mucientes A.E., Osorio M., Rivera C. Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly (sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour // Ibid. — 2007. — 43, No 1. — P. 1—9.
10. Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. — 2003. — 28, No 11. — P. 1539—1641.

Ин-т геохимии окруж. среды НАН и МЧС Украины, Киев
 Ин-т физ. химии им. Л.В. Писаржевского, Киев
 Медич. ин-т Укр. асоц. нар. медицини, Киев

Поступила 11.11.2009

РЕЗЮМЕ. З застосуванням методу вільнорадикальної полімеризації акриламід у водних суспензіях каолінитів одержано каолінит-полімерні композити. Показано, що водопоглинання композитів практично не залежить від дисперсності та ступеня досконалості кристалітів каолінитів і значною мірою визначено їхніми структурно-механічними характеристиками й умовами проведення водопоглинання.

SUMMARY. Characteristics of polyacrylamide-clay composites (PCC) are determined by various factors, such as the type of the polymer, physico-chemical properties of clays and clay minerals, synthesis conditions. The characteristics of the organic component of PCC (polymer) are determined by the producer. The mineral component (clay minerals) has various physico-chemical characteristics which influence the synthesis and PCC properties. Use of kaolins permitted to assess the impact of aggregate composition, dispersion and degree of structure perfection on PCC synthesis and properties. The authors studied water absorption by kaolin-polymer composites (KPC). Monomineral clays from Glukhovetske, Proslanivske and Glukhivske deposits, which have different cation-exchange capacity, dispersion and degree of crystalline structure perfection, were used for the synthesis. The organic component was presented by acrylamide monomers (AM) and the cross-linking agent for receiving the volume-linked polyacrylamide (PAA) — N,N — by methylenebisacrylamide (MBAA). The conditions remained constant through all the series of experiments. The ratio polyacrylamide : methylenebisacrylamid was 24 : 1. The amount of kaolin in the samples varied from 27 to 48 %. Water absorption was assessed by maximum degree of swelling of KPC samples in water. The initial mass of samples was 25 and 100 mg. Several methods of preparation of suspensions for polymerization were tested — mechanical activation of kaolin suspension, PAA solution or their mixture. It was found that water absorption does not depend on the method of preparation of the suspensions. From 8.6 to 14.5 % of AA are sorbed from 9.3 % AA solution by kaolins. Maximal sorption is observed on highly dispersed Glukhivske kaolin with low degree of structure perfection. The degree of swelling of air-dry KPC samples was shown to depend weakly on the nature of the kaolins, the degree of structure perfection and dispersion which depends on the size of crystallites. In the experiments with kaolins, which have low capacity of cation exchange their aggregate composition determined by structural-mechanical characteristics is the most important. Water absorption and the rate of swelling of the samples increase with an increase in temperature of synthesis. The degree of swelling of PAA in PCC samples was assessed. It was also practically independent of the nature of the kaolin and approached the values received by AA polymerization without contact with the mineral component.