

**Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Злобенко Б.П., Павлишин Г.П.**  
*Институт геохимии окружающей среды*

## **СВОБОДНОЕ НАБУХАНИЕ ЧАСТИЦ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ.**

*Приведены результаты экспериментального исследования свободного набухания частиц глинополимерных композитов массой 15-100 мг в воде. Установлено, что в композитах на основе катионных поликарбамидов происходит неограниченное набухание образцов. Частицы композитов с анионными поликарбамидами имеют более высокую степень ограниченного набухания, зависящую от концентрации полимера, степени его гидролиза и молекулярной массы. Показана возможность создания композитов на основе щелочноземельных бентонитов.*

### **Введение**

Основными компонентами глинополимерных композитов (ГПК) являются щелочные бентонитовые глины и полимерные материалы: поликарбамид, Na — карбоксиметилцеллюлоза и другие [1]. Образцы ГПК при содержании полимера до 1% обладают способностью сорбировать химические вещества, в том числе и радионуклиды, а в набухшем состоянии имеют более высокое, по сравнению с бентонитовыми глинами, статическое напряжение сдвига [2, 3]. Композиты, модифицированные катионными ПАВ, проявляют способность эффективно сорбировать углеводороды [4].

В отличие от щелочной бентонитовой глины, микрочастицы которой, переходя в гель при набухании, теряют свою компактность, постепенно размываются и, соединяясь друг с другом, образуют единую гелеподобную массу, частицы ГПК, благодаря армирующему действию макромолекул полимера при набухании, длительное время находятся раздельно одна от другой.

Набухание ГПК обусловлено особенностью их структуры (рис.1).



**Рис. 1. Схематическое изображение структуры ГПК**

Композит состоит из микрочастиц (агрегатов) бентонита, среди которых находятся скопления макромолекул ПАА (флокул) [5]. Размер флокул и агрегатов, их компактность, разветвленность и т.д. зависят от длины, формы и степени гидролиза молекул полимеров, концентрации макромолекул полимеров в композитах и т.д., а также от условий получения ГПК – интенсивности и длительности механического перемешивания, характера взаимодействия молекул полимеров с поверхностью глинистых частиц и др.

При получении композита мономеры входят в макромолекулы, а затем полимеризуются между кристаллитами бентонита (правая верхняя часть рисунка) [4].

Композит состоит из микрочастиц (агрегатов) бентонита, среди которых находятся скопления макромолекул ПАА (флокул) [5]. Размер флокул и агрегатов, их компактность, разветвленность и т.д. зависят от длины, формы и степени гидролиза молекул полимеров, концентрации макромолекул полимеров в композитах и т.д., а также от условий получения ГПК — интенсивности и длительности механического перемешивания, характера взаимодействия молекул полимеров с поверхностью глинистых частиц и др.

При получении композита мономеры входят в макромолекулы, а затем полимеризуются между кристаллитами бентонита (правая верхняя часть рисунка) [4].

При контакте с жидкостью в образцах ГПК происходят процессы, приводящие к увеличению их массы и объема за счет набухания, с одной стороны глинистых кристаллитов, а с другой — полимерных флокул. Природа этих процессов разная. Набухание полимеров происходит вследствие проникновения молекул воды во флокулы гибких молекул полимера, заполнения свободного пространства между макромолекулами полимера, раздвигания звеньев его цепей, ослабления межмолекулярного взаимодействия и разрыхления полимера. Расстояние между молекулами во флокулах полимера становится большим, увеличивается объем флокул, а, следовательно, объем всего образца [5].

Набухание бентонита определяется способностью к набуханию в воде его основного компонента — Na-формы монтмориллонита, количества которого в бентоните колеблется в пределах 60 — 95 %. В рамках химической модели набухания определяющая его максимальная межслоевая пористость пропорциональна количеству слоев в кристаллите и удельной поверхности максимально набухших кристаллитов [6]. В случае свободного набухания изменение объема образца эквивалентно изменению межслоевой пористости. Отсюда следует, что набухание бентонита пропорционально толщине исходных кристаллитов монтмориллонита и их размерам в набухшем состоянии, т.к. размеры кристаллитов определяют удельную поверхность образцов.

Важную роль в набухании ГПК играют поверхностные явления на границах раздела фаз: глина — вода и глина — полимер. Природа этих явлений требует отдельного рассмотрения, так как катионные ПАА при контакте с поверхностью глинистых частиц образуют сильную связь за счет взаимодействия между отрицательно заряженными центрами на поверхности глинистых частиц и положительными участками полимерных молекул. В этом случае можно предполагать, что образуются микроагрегаты (микрофлокулы), сформированные из микрочастиц бентонита и макромолекул катионных ПАА. Микроагрегаты слабо связаны друг с другом, проникновение молекул воды внутрь этих микроагрегатов затрудняется. Поэтому следует ожидать, что образцы таких композитов будут набухать меньше, чем образцы исходного бентонита и легко разрушаться при попадании молекул воды между микроагрегатами.

Молекулы анионных ПАА взаимодействуют с агрегатами бентонита за счет водородных связей с OH-группами на их поверхности и в композите объединяют друг с другом относительно большое количество агрегатов. При входлении молекул воды в композит будет увеличиваться его объем за счет проникновения молекул в межслоевое пространство глинистых кристаллитов. Так как часть молекул полимера (или их фрагменты) будут присутствовать в образцах в виде флокул, то набухание таких композитов может превосходить показатели набухания глины. Следовательно, свойство ГПК набухать в воде или растворах имеет сложную природу, что следует учитывать при создании композитов.

При практическом применении ГПК в составе барьерных материалов (вместе с песком и щебнем), а также в смесях, повышающих влагоемкость почв и уменьшающих коэффициент фильтрации, предполагается их использование в виде частиц массой от 0,5 мг до 50 — 80 мг. Для этого необходимо изучить их поведение при контакте с водой и, в первую очередь, при свободном набухании, зависимость кинетических характеристик набухания от размеров частиц, влияние на набухание особенностей строения полимеров, входящих в состав ГПК и др.

### **Подготовка образцов и методика эксперимента**

Образцы ГПК готовились путем смешивания водной дисперсии щелочного бентонита с раствором линейных ПАА соответствующей концентрации. Щелочной бентонит

получен из щелочноземельного черкасского бентонита путем добавления в смесь раствора углекислого натрия. Соотношение Т:Ж составляло  $1:5,35 \pm 0,10$ . Из образовавшегося композита вода удалялась при температуре около  $30^{\circ}\text{C}$ .

Для изучения набухания частиц ГПК опробовались методы, с помощью которых исследуются набухающие глины [7, 8]. Часть этих методов характеризует так называемое «гелевое» число, при определении которого навеску образца в виде дисперсного порошка перемешивают с водой в течение некоторого времени и отстаивают до образования четкой границы раздела вода — гель. В частности, для определения индекса набухаемости бентонита 2 г высушенного дисперсного образца помещают в стеклянный цилиндр объемом 100 мл, в него вливается вода, после чего образец перемешивают не менее 10 минут. После 16 – 24 часов отстаивания измеряется высота столбика геля [9]. Этим методом оценивают набухание бентонита (монтмориллонита), частицы которого при контакте с водой, набухая, соединяются друг с другом и образуют визуально однородный гель. В этом случае практически невозможно определить какая доля жидкости вошла внутрь микрочастиц, а какая заполняет пространство между микрочастицами.

Методики, предполагающие размещение изучаемых образцов в цилиндрах с сетчатым дном [10, 11], оказываются малопригодными для изучения набухания ГПК, поскольку после контакта с первыми порциями воды, прошедшими через сетку, мелкие частицы ГПК набухают и перекрывают пути поступления воды к другим частицам. Процесс свободного набухания частиц нарушается и переходит в стадию, когда набухание лимитируется диффузией молекул воды через гидрогель композита.

Применение методики изучения набухания глин [12] также не приводит к удовлетворительным результатам. Поэтому практически единственным методом изучения набухания композитов является проведение опытов с отдельными частицами малых размеров.

Было изучено набухание в воде частиц ГПК массой 15 – 100 мг. В состав ГПК входили анионные или катионные ПАА с характеристиками, приведенными в таблице 1.

**Таблица 1.** Характеристика линейно сшитых ПАА, использованных для создания ГПК

Марка ПАА	Тип ПАА	Степень гидролиза, %	*Молекулярная масса $\times 10^6$ , у.е.
A60712	Анионный	7	12
A61414	—“—	14	14
A62414	—“—	24	14
A62424	—“—	24	24
A64026	—“—	40	26
K83912	Катионный	39	12
K84812	—“—	48	12
K85610	—“—	56	10

\* Примечание: у.е. — углеродные единицы

Набухание частиц оценивалось по увеличению их объема или массы. Степень набухания по массе (водоудержание) определялось из выражения [5]:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где:  $\alpha$  — степень набухания по массе, отн. ед.;  $m$  — масса частицы после набухания;  $m_0$  — масса исходной частицы. В общем случае степень набухания по массе показывает, сколько воды может поглотить один грамм образца.

Вычислялась также степень набухания по объему:

$$\eta = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (2)$$

где:  $\eta$  – степень набухания по объему, отн. ед.;  $V_0$  – начальный объем частицы;  $V$  – конечный объем частицы.

Для приближенной оценки кинетических характеристик набухания частиц ГПК, которые спустя некоторое время начинают разрушаться, был выбран следующий подход.

При проведении опытов по изучению кинетики набухания было замечено, что степень набухания и время связаны следующей зависимостью:

$$\alpha = \frac{t}{a + bt}, \quad (3)$$

где:  $\alpha$  – степень набухания, по массе, отн.ед.;  $t$  – время от начала проведения эксперимента,  $a, b$  – постоянные, зависящие от условий проведения экспериментов.

Практика показала, что коэффициент корреляции между экспериментальными и вычисленными по этой зависимости значениями степени набухания по массе составляет  $0,95 \div 0,99$ . Это позволило использовать данную зависимость для вычисления максимальных значений степени набухания, необходимых для определения кинетических параметров процесса набухания.

Набухание в воде частиц ГПК массой  $15 \div 100$  мг продолжается длительное время, в течение которого наблюдаются: проявление неоднородного распределения ПАА в микрообъемах, влияние неравномерной плотности набухающих частиц, вызванное условиями сушки, проникновение воды между микроагрегатами, растворение полимера, входящего в композит, образование микротрещин и т.д. На конечной стадии свободного набухания, когда в частицы войдет достаточное количество воды, постепенно снижается их механическая прочность, могут увеличиваться микротрешины, происходит отделение от образца мелких фрагментов и др. Но это не означает, что процесс набухания остановился. Он продолжается, но усложняется доступность его оценки, поскольку взвесить такие образцы сложно, так же, как и учесть потери, возникающие при извлечении образца из жидкости, где происходило его набухание. В этом случае не всегда удается оценить максимальную степень набухания особенно ГПК, содержащие катионные ПАА.

Если воспользоваться уравнением (3) и условно принять за максимальное набухание такую величину, при которой в течение последующего часа масса частицы увеличивается не более чем на 1%, то этот подход позволит сравнивать максимальное набухание различных по составу и массе частиц ГПК на основании одной и той же методики.

Практически задача сводится к получению постоянных  $a$  и  $b$  из (3) в интервале времени при визуально ненарушенной форме набухающих частиц и вычислению времени набухания, удовлетворяющего поставленному условию, по уравнению:

$$t_{\max} = \frac{((0,01a + 36b)^2 + 144a \cdot b)^{1/2} - 0,01a - 36b}{0,02b} \quad (4)$$

Затем рассчитывается максимальная степень набухания:

$$\alpha_{\max} = \frac{t_{\max}}{a + b \cdot t_{\max}} \quad (5)$$

Полученное значение максимальной степени набухания использовалось для вычисления константы скорости набухания частиц по уравнению формальной кинетики для необратимых процессов:

$$\alpha(t) = \alpha_{\max} (1 - e^{-kt}), \quad (6)$$

где:  $\alpha_{\max}$  — максимальное значение степени набухания частиц по массе, отн. ед.;  
 $t$  — время набухания, с;  
 $k$  — константа скорости набухания,  $\text{с}^{-1}$ .

Несмотря на некоторую условность применения этого уравнения для изучения процесса набухания частиц композитов, оно позволяет, используя данные для частиц разной массы, экстраполировать их в область малых размеров частиц и приближенно оценивать скорость их набухания при близких значениях степени набухания. Оценка набухания малых частиц имеет практическое значение в том случае, если композиты использовать как сорбенты, частицы которых при внесении в загрязненные воды, должны набухать в течение короткого интервала времени. При этом их плотность будет существенно уменьшаться и они могут, набухая в жидкости, более длительное время находиться во взвешенном состоянии, а не оседать сразу на дно как многие природные сорбенты (глины, цеолиты и т.д.), имеющие плотность частиц около  $2,6 \text{ г/см}^3$ .

Измерения выполнялись следующим образом. Образцы композита (частицы) изометричной формы (плоские и продолговатые не использовались) (табл. 2, 3) помещались в чашки Петри с дистиллированной водой. Спустя некоторое время набухающий образец извлекался сетчатой лопatkой, обсушивался снизу через отверстия в лопатке на фильтровальной бумаге. Часть влаги сверху также удалялась фильтровальной бумагой. После взвешивания образца вычислялась степень набухания по массе. Далее процесс повторялся, но уже с другой частицей, имеющей такую же исходную массу.

Для измерения степени набухания по объему необходимо было предварительно провести опыты по определению плотности частиц в жидкости, не вызывающей набухания образца, в качестве которой был выбран керосин, имеющий для большинства веществ малый краевой угол смачивания, заполняющий поры в образце, но не входящий в межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита. Образцы известной массы насыщались керосином, определялся объем частиц, и рассчитывалась их плотность. Другие образцы того же состава и массы набухали в воде практически до завершения процесса, после чего определялись их масса и объем после набухания. Первоначальный объем этих частиц рассчитывался с использованием найденной плотности.

Погрешности при измерении возникали вследствие неполного удаления влаги, особенно, если при набухании в частицах возникали трещины, из которых вода удалялась не полностью. В этом случае происходило некоторое завышение массы набухших образцов. С другой стороны, отдельные образцы частично разрушались; от набухающих частиц отделялись небольшие фрагменты, которые к тому же могли быстрее набухать и частично распадаться. Все это приводило к занижению измеряемой массы. При изучении кинетики набухания отмечалось, что если в образце возникала трещина, но образец до конца не разрушался, то скорость набухания двух составляющих частей образца, имеющих меньшую массу, увеличивалась и приближалась к скорости набухания таких образцов с первоначально малой массой.

## Результаты и обсуждение

При сравнении набухания в воде частиц ГПК на основе катионных и анионных ПАА нами установлено, что их поведение существенно различается. Композиты на основе катионных ПАА демонстрируют неограниченное набухание — процесс не останавливается, а медленно продолжается, происходит дальнейшее поглощение жидкости, частицы постепенно распадаются, а вокруг набухающих частиц ПАА образуется гелевидный ореол из отделившихся микрочастиц (микроагрегатов).

Частицы композитов на основе анионных ПАА, особенно с содержанием полимера более 0,2 %, проявляют ограниченное набухание, т.е. набухание, не переходящее в растворение (разрушение), а заканчивающееся образованием эластичного гидрогеля, длительное время сохраняющего четкую границу поверхности раздела: гидрогель — вода. В этом случае между глинистыми агрегатами за счет макромолекул анионных ПАА устанавливается такая связь, которая связывает агрегаты глины в частицы композита [13, 14].

Это дает возможность изучать набухание отдельных частиц ГПК от начала и до завершения процесса.

Данные, полученные при изучении кинетики набухания разных по массе образцов ГПК, содержащих одно и то же количество катионного ПАА (0,13 %) с разной степенью гидролиза (39 — 56 %) и близкими молекулярными массами ( $1,0 \cdot 10^6$  —  $1,2 \cdot 10^6$ ) приведены в таблице 2.

Сопоставление степени набухания по массе и степени набухания по объему образцов ГПК, содержащих разное количество катионных ПАА, существенно отличающихся степенью гидролиза, приведены в таблице 3.

Анализ кинетики набухания ГПК на основе катионных ПАА (табл. 2) показал, что с уменьшением массы частиц скорость набухания возрастает и можно предполагать, что при массе частиц 0,5 — 5,0 мг она будет составлять около  $(1,0 - 2,5) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . При увеличении степени гидролиза катионных ПАА при молекулярной массе ( $1,0 \cdot 10^6$  —  $1,2 \cdot 10^6$ ) скорость набухания частиц массой 16÷25 мг уменьшается, в то время как набухание частиц массой 90÷100 мг имеет тенденцию к небольшому возрастанию.

**Таблица 2.** Скорость набухания частиц ГПК

Концентрация ПАА в композите, %	Марки ПАА, входящих в состав композитов					
	K83912		K84812		K85610	
	$m_1, \text{мг}$	$K_1 \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$m_2, \text{мг}$	$K_2 \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$m_3, \text{мг}$	$K_3 \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$
0,13	$16,0 \pm 0,5$	$8,04 \pm 3,20$	$15,0 \pm 0,6$	$4,76 \pm 2,71$	$25,0 \pm 0,5$	$3,53 \pm 1,49$
—“—	$38,0 \pm 0,5$	$2,00 \pm 0,58$	$38,0 \pm 0,5$	$3,21 \pm 1,05$	$49,5 \pm 0,9$	$1,70 \pm 0,53$
—“—	$90,0 \pm 0,5$	$1,43 \pm 0,28$	$90,0 \pm 0,5$	$1,50 \pm 0,51$	$99,7 \pm 0,9$	$1,87 \pm 0,57$

*Примечание:*  $m_{1-3}$  — средняя масса частиц до набухания;  $K_{1-3}$  — константы скорости набухания частиц по массе.

Аналогичная зависимость константы скорости от массы частиц наблюдается и при набухании частиц ГПК на основе анионных ПАА. Ограничено набухание этих частиц позволило проанализировать зависимость степени набухания от времени реакции. Первоначально до относительной степени набухания  $\alpha/\alpha_{\max}=0,08 \pm 0,01$  скорость набухания наиболее высокая и, скорее всего, отражает проникновение в частицы воды по микропорам. Для изучаемых размеров частиц этот процесс продолжается ( $6 \cdot 10^2$  —  $1,2 \cdot 10^3$ ) с. Затем до  $\alpha/\alpha_{\max}=0,6 \pm 0,01$  процесс идет с постоянной скоростью. При дальнейшем увеличении  $\alpha/\alpha_{\max}$  константа скорости постепенно снижается и после  $\alpha/\alpha_{\max}>0,8 \pm 0,1$  замедляется в несколько раз. Эта тенденция наблюдается для всех размеров изучаемых частиц.

Между степенью набухания по массе и степенью набухания по объему частиц, сохранивших в набухшем виде свою компактность, на основании данных, приведенных в таблице 3, получено следующее соотношение:

$$\eta = (1,73 \pm 0,13) \cdot \alpha, \quad R = 0,80 \quad (7)$$

где  $\eta$  — степень набухания по объему;  $\alpha$  — степень набухания по массе.

Результаты изучения набухания частиц ГПК массой 95 — 103 мг, содержащих анионные ПАА, приведены в таблице 4. По сравнению с композитами на основе катионных ПАА отмечается значительно большее значение степени набухания по массе и объему. Во всех случаях увеличение количества ПАА в композите приводит к увеличению степени набухания. Используя результаты таблицы 4, было получено выражение:

$$\eta = \frac{C}{1,5 \cdot 10^{-3} + 4,4 \cdot 10^{-2} \cdot C}, \quad R = 0,96, \quad (8)$$

где:  $\eta$  — степень набухания частиц по объему, отн. ед;  $C$  — концентрация ПАА в композите, %.

**Таблица 3.** Набухание глинисто-полимерных комплексов на основе катионных ПАА

Марка ПАА в ГПК	Концентрация ПАА в ГПК, %	Жидкость для насыщения							
		керосин			вода				
		Начальная масса частиц, мг	Масса частиц после насыщения, мг	Объем исходных частиц, см <sup>3</sup>	Начальная масса частиц, мг	Масса набухших частиц, мг	Объем набухших частиц, см <sup>3</sup>	Степень набухания по массе, отн. ед.	Степень набухания по объему, отн. ед.
K 84812	0,07	100	102	0,05	100	370	0,30	2,70	5,0
	0,13	100	103	0,05	96	450	0,38	3,70	6,9
	0,28	98	99	0,05	100	533	0,42	4,30	7,2
K 83912	0,07	99	101	0,05	99	510	0,36	4,15	6,2
	0,13	101	102	0,05	99	503	0,40	4,03	7,2
	0,28	102	103	0,05	100	495	0,43	3,95	7,8
K 85610	0,07	96	104	0,05	102	585	0,45	4,74	7,5
	0,13	98	106	0,05	100	590	0,50	4,90	8,8
	0,28	100	106	0,06	104	490	0,42	3,71	5,7

Это уравнение показывает, что увеличение концентрации анионного ПАА в композите при его создании имеет смысл только до определенных значений, выше которых оно себя не оправдывает. Так, например, при концентрации ПАА в композите 0,5% степень набухания частиц ГПК по объему составляет 21,3, а при увеличении количества ПАА до 1% степень набухания дополнительно возрастает всего на 3%. Из таблицы 4 получено, что степень набухания по объему частиц композитов в  $2,38 \pm 0,08$  раза больше степени набухания по массе. Таким образом, при одинаковой степени набухания по массе частицы композитов с анионными ПАА имеют объем в 1,3 раза превышающий объем таких же частиц с катионными ПАА.

Анализ данных таблицы 4, показывает, что степень набухания частиц по объему зависит как от концентрации анионного ПАА в композите, так и от степени гидролиза и молекулярной массы полимера. Степень набухания частиц массой 95 – 103 мг может быть вычислена по следующему уравнению:

$$\eta = 19,2 + 26,5 \cdot C - 0,14 \chi - 0,07M, \quad R = 0,81, \quad (9)$$

где:  $\eta$  — степень набухания ГПК по объему, отн.ед.;  $C$  — концентрация полимера в ГПК,%;  $\chi$  — степень гидролиза,%;  $M$  — молекулярная масса в млн.отн.ед.

Отсюда следует, что повысить степень набухания можно при использовании в составе композитов анионных ПАА с низкой степенью гидролиза и небольшой молекулярной массой.

**Таблица 4.** Набухание ГПК в воде в зависимости от концентрации ПАА

Концентрация ПАА в ГПК, %	Марки ПАА в составе ГПК									
	A60712		A61414		A62414		A62424		A64026	
	$\alpha_1$	$\eta_1$	$\alpha_2$	$\eta_2$	$\alpha_3$	$\eta_3$	$\alpha_4$	$\eta_4$	$\alpha_5$	$\eta_5$
0,07	5,9	15,3	7,2	16,3	6,3	14,8	6,7	14,9	5,1	12,5
0,09	6,3	15,7	8,0	19,0	6,8	16,4	8,4	18,2	5,5	13,3
0,10	7,0	15,8	7,9	18,1	7,7	18,5	8,7	17,9	5,1	12,5
0,13	8,5	21,2	8,5	18,3	8,5	19,4	8,0	19,3	5,6	12,5
0,17	9,1	21,0	8,3	19,3	8,3	19,4	8,6	20,4	5,6	14,4
0,21	8,3	20,7	8,5	18,6	9,0	21,5	7,7	18,7	6,2	14,1

Примечание:  $\alpha_{1-5}$  — степень набухания по массе;  $\eta_{1-5}$  — степень набухания по объему.

Следует подчеркнуть, что все анализируемые в статье композиты, созданы на основе щелочноземельного бентонита Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин Украины. Для перевода этого бентонита в щелочной необходимо было заменить межслоевые катионы  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  в бентоните катионами  $\text{Na}^+$ . Это можно сделать несколькими способами: предварительно ввести катионы  $\text{Na}^+$  в бентонит, а затем бентонитовый гель смешивать с раствором ПАА или ввести катионы  $\text{Na}^+$ , предварительно смешав порошок бентонита с раствором ПАА. Второй путь оказался более предпочтительным, поэтому все ГПК, о которых идет речь в данной статье, готовились именно таким способом, в одних и тех же условиях. Полученные результаты являются сопоставимыми и справедливыми для данных условий получения ГПК.

### Выводы

Установлено, что свободное набухание ГПК может быть детально исследовано путем проведения экспериментов на частицах массой 15 – 100 мг при их контакте с водой. Скорость набухания композитов с уменьшением массы частиц увеличивается, а при массе частиц 0,5 – 5,0 мг может составлять  $(1,0 - 2,5) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Показано, что степень набухания частиц ГПК по массе зависит от концентрации, степени гидролиза, а также от молекулярной массы линейно сшитых анионных ПАА

В результате изучения набухания частиц ГПК отмечается, что по показателям набухания ГПК, в состав которых входят анионные линейные ПАА, превосходят таковые с катионными ПАА. Следовательно, первые являются перспективными для разработки новых разновидностей композитов и создания сорбирующих, активно фильтрующих техногенных барьеров на основе щелочноземельных бентонитов. Однако набухание частиц таких композитов невелико, т.к. при содержании ПАА до 0,3% этот процесс в значительной степени определяется набуханием глинистой компоненты

Авторы выражают благодарность ООО «Биохимсервис» (г.Полтава) за предоставленные образцы полимеров для проведения данной работы.

1. Григорян С.С., Гулакян К.А., Шахназаров А.А. Способ получения полимер-минерального композита. А.С. СССР №1707052 А1. Бюл. №3. 23. 01.92.
2. Бородин Л.П., Коваленко В.Н., Дехта А.А. К вопросу создания противофильтрационных барьеров на основе кавеласта // Проблемы Чернобыльской зоны отчуждения. Вып. 2. — 1995. — С. 70-74.
3. Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Злобенко Б.П. Створення композитних екранних матеріалів для пунктів тимчасової локалізації РАВ у зоні відчуження. Міжнар. конфер. Двадцять років Чорнобильської катастрофи. Погляд у майбутнє. 24-26.04.2006 р. Київ. Збірка тез. Т3 С. 48.
4. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — Т. 44. - №5. — 2002. - С. 802-808.
5. Писаренко О.В., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа. — 1964. - 247 с.
6. Xie M, Wang W, De Jonge J, Kolditz O. A new mechanistic approach to simulating swelling processes in bentonite materials ROCKFLOW. Center of Applied Geosciences. University of Tübingen, Germany. — 2003. — 10 p.
7. Norrich K. The swelling of montmorillonite. — Discussions of the Faraday society. — Coagulations and Flocculation. — N18. —1954. P. 120 — 133.
8. Городнов В.Д., Жигач К.Ф. К вопросу изучения набухания глинистых пород. — В кн.: Сборник материалов НТС по глубокому бурению. М., Вып 3, 1964. — С. 48—68.
9. Bentonite Swell Index. ASTM D 5890, USP NF XVII, GRI GCL.
10. Кистер Э. Г. О набухании глин. — Нефтяное хозяйство. — №12. — 1947. — С. 23—27.
11. Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей. М.: Техника. — 1972. — 160 с.
12. Жигач К.Ф., Яров А.Н. Об оценке набухаемости глин. Изв. ВУЗов. — №10. — 1959. - С. 13-18.
13. Слипенюк Т.С. Влияние полимеров на образование флокуляционных структур в суспензиях бентонитовой глины. Колloidн. Журн. Т. 60. - №1. — 1998. - С. 70-72.
14. Heller H., Keren R. Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions — Soil Science Society of America Journal. — 66. — 2002. — Р. 19-25.

### Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Злобенко Б.П., Павлишин Г.П. ВІЛЬНЕ НАБУХАННЯ ЧАСТИНОК ГЛІНОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ.

Наведено результати експериментального дослідження вільного набухання глинополімерних композитів у воді на частинках масою 15 – 100 мг. Встановлено, що у композитах на основі катіонних поліакриламідів відбувається необмежене набухання частинок. Частички композитів з аніонними поліакриламідами мають більш високий ступінь обмеженого

набухання, що залежить від концентрації полімеру, ступеня його гідролізу та молекулярної маси. Показано можливість створення композитів на основі лужноземельних бентонітів.

## Fedorenko Yu.G., Rozko A.M., Zlobenko B.P., Pavlishin G.P. FREE SWELLING OF CLAY-POLYMER COMPOSITES

*The results of experimental studies of free swelling of clay-polymer composites in water on particles at weight 15 — 100 mg were presented. It was found out, that unlimited swelling samples takes place when using cationic polyacrylamides in composites. Particles of composites with anionic polyacrylamides have higher degree of limited swelling which depends on concentration of the polymer, degrees of its hydrolysis and molecular weight. The possibility of creating composites based on alkaline earth bentonites is shown.*