

**Розко А.Н.<sup>1</sup>, Федоренко Ю.Г.<sup>1</sup>, Туренок О.Ч.<sup>2</sup>, Дяченко Е.В.<sup>3</sup>, Фомина Т. В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт геохимии окружающей среды НАН Украины

<sup>2</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского

<sup>3</sup>Медицинский институт Украинской ассоциации народной медицины.

## **ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ВЫМЫВАНИЕ (ВЫНОС) МОНОМЕРОВ ИЗ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

*Показано, что при свободном набухании в воде глинополимерных нанокompозитов на основе акриламида и акриловой кислоты, содержащих более 50% бентонита, происходит вымывание мономеров с двойной С=С связью. Наибольшее количество мономеров вымывается из образцов нанокompозитов, синтезированных методом термoполимеризации. Уменьшить вымывание мономеров можно прогревом образцов при температуре имидизации акриламида.*

### **Введение.**

Для создания инженерных барьеров в хранилищах опасных отходов используются глины и глинистые минералы, например, Na-бентонитовые глины, содержащие набухающий минерал монтмориллонит.

С целью экономической эффективности и повышения механических характеристик барьеров в их состав включают водостойкие балластные вещества – песок, щебень и др., которые не участвуют в физико-химических процессах, происходящих в барьерных материалах при их контакте с грунтовой влагой и грунтовыми водными потоками.

В последнее время в качестве перспективных барьерных материалов рассматриваются глинополимерные композиты и нанокompозиты, различающиеся тем, что в состав композитов входят глинистые частицы объединенные цепочками водорастворимых линейных полимеров. В нанокompозитах органические молекулы (мономеры) проникают внутрь частиц (кристаллитов). При полимеризации из мономеров формируется объемная полимерная, не растворимая в воде структура (сетка), в которой размещаются, связанные с ней, глинистые частицы (кристаллиты) [1, 2, 3].

Практическое применение находят глинополимерные композиты и нанокompозиты марок: «КАВЭЛАСТ», «Натлен-1», «Натлен-2», «САХАРА» (Россия), «Тризопласт» (Голландия) и др. Во многих странах идет поиск и изучение новых разновидностей глинополимерных нанокompозитов, часть из которых предполагается использовать в барьерных материалах.

В состав глинополимерных нанокompозитов, кроме глинистых частиц (минеральной компоненты), входят полимерные материалы (полимерная компонента). Чаще всего в качестве полимерной компоненты используют полиакриламид и вспомогательные вещества – персульфат аммония, N,N'-метиленабисакриламид, акриловую кислоту, тиосульфат натрия и др.

Процесс получения глинополимерных нанокompозитов состоит из замены межслоевых катионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в кристаллитах Са-монтмориллонита на катион Na<sup>+</sup>, затем межслоевые катионы натрия в кристаллитах замещаются молекулами акриламида. Одновременно молекулами акриламида и акриловой кислоты заполняется пространство между агрегатами (кристаллитами) бентонита. В полученную смесь вводятся вещества, инициирующие свободнорадикальную полимеризацию (персульфат аммония, тиосульфат натрия и др.) и вещества для сшивки молекул полиакриламида (N,N'-метиленабисакриламид). При необходимости в смесь могут добавляться наполнители, сорбенты, поверхностноактивные вещества и пр.

При соединении всех компонентов происходит свободнорадикальная полимеризация. Предположительно центрами начала полимеризации, а в некоторых случаях и сшивающими агентами [4,5], являются глинистые частицы или частицы высокодисперсного наполнителя. Однако, даже при тщательном перемешивании процесс полимеризации на микроуровне носит неравномерный характер. В гидрогелях возникает пространственная негомогенность, вызванная локальными концентрационными флуктуациями, возникновение которых зависит от многих факторов, в том числе и от соотношений между мономерами и сшивающим агентом [6]. В некоторых зонах глинополимерного нанокompозита полимерные цепочки испытывают стереохимические затруднения и не сшиваются с объемной сеткой, часть мономеров акриламида, акриловой кислоты и других акрилатов не участвует в полимеризации и находятся в виде раствора, который может вымываться из полимерной сетки.

При контакте с водой или водными растворами глинополимерные составляющие барьерных материалов вступают в физико-химические реакции. Молекулы воды и растворенных веществ проникают в пространство между полимерными цепочками, при этом масса и объем частиц увеличиваются. Одновременно цепочки расправляются и раздвигаются, в результате повышается пористость и создаются условия для вымывания растворимых мономеров из глинополимера.

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных синтезу и изучению свойств глинополимерных нанокompозитов [7—11], факторам, влияющим на количество остаточных мономеров, уделяется мало внимания. Эти вопросы практически не рассматривались для глинополимерных нанокompозитов внедрения с высоким (более 50 %) содержанием в сухом виде бентонита, обладающего сорбирующими свойствами. Последнее определило цель данной работы.

#### **Объекты и методы исследования.**

Для синтеза нанокompозитов использовался бентонит марки ПБА – 20 из Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин Украины, акриламид и акриловая кислота (КНР). Состав синтезированных образцов представлен в таблице 1.

**Таблица 1.** Состав глинополимерного нанокompозита внедрения.

<b>Вещество</b>	<b>Содержание, %</b>
бентонит	12,9
акриламид	6,9
акриловая кислота	4,1
N,N'-метиленабисакриламид	$1,3 \cdot 10^{-3}$
персульфат аммония	$5,4 \cdot 10^{-3}$
вода	75,5

Синтез нанокompозитов проводился способами свободнорадикальной полимеризации при комнатной температуре и термополимеризации, при которой смесь подвергалась постепенному нагреву до завершения полимеризации. Как показали опыты, если скорость нагрева составляет около 2 град/мин то, при массе образца  $115 \pm 3$  г, полимеризация начинается при  $50 \pm 2$  °С. Наибольшая скорость полимеризации достигается при  $79 \pm 4$  °С и к  $100 \pm 2$  °С практически прекращается.

Из синтезированных нанокompозитов вырезались образцы, которые помещались на сушку и на набухание. Масса образцов варьировала от 2 до 8 г. Набухание проводилось при температуре 14—18 °С в следующих режимах:

I - образцы заливали дистиллированной водой, спустя некоторое время (около суток) воду сливали и определяли содержание в ней мономеров. Образцы взвешивали, заливали новой порцией дистиллированной воды и процесс повторялся.

II – Образцы помещались в дистиллированную воду и пребывали в ней до прекращения набухания. Для проверки степени набухания образцы извлекали из воды, взвешивали и возвращали в ту же воду, из которой периодически проводился отбор пробы для определения содержания (концентрации) мономеров.

Степень набухания образцов определялась по формуле:

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

где:  $m$  – масса образца после набухания;  $m_0$  – масса исходного образца;  $\eta$  – степень набухания, отн. ед.

Так как материал для барьера создается путем перемешивания с балластным материалом воздушно сухих частиц глинополимерного нанокompозита, то полученные результаты по набуханию образца после синтеза могут быть пересчитаны на воздушно сухой образец по формулам (2) и (3).

$$\alpha = \frac{\varphi + \eta}{1 - \varphi}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень набухания воздушно-сухого нанокompозита;  $\eta$  – степень набухания синтезированного образца;  $\varphi$  – степень усушки синтезированного образца;

$$\varphi = \frac{m' - m'_0}{m'} \quad (3)$$

где  $m'$  – масса исходного синтезированного образца,  $m'_0$  – масса образца после сушки.

Экспериментально установлено, что при указанном выше компонентном составе  $\varphi \approx 0,6 \div 0,7$ . Таким образом, для приближенной оценки может быть принято выражение  $\alpha \approx 2,9 \eta$ . При необходимости оно может быть уточнено в каждом конкретном случае.

Концентрация мономеров акрилатов в растворе определялась бромид-броматным методом [12] который не позволяет разделять концентрацию акриламида, акриловой кислоты, а также акрилатов натрия, диакрилатов кальция и магния. Поэтому в работе употребляется термин мономеры, условно обозначающий сумму мономеров акриламида, акриловой кислоты и остальных акрилатов с двойной связью C=C.

Измерения показали, что после третьей промывки концентрация вымытых мономеров была на пределе чувствительности метода. Не вымытые после трех промывок мономеры составляли небольшую долю от всех вымытых и в дальнейшем практически не учитывались, из-за незначительного количества.

### Обсуждение результатов.

Данные, полученные при изучении вымывания мономеров из нанокompозитов, приведены в таблицах 2 – 4.

За три промывки из образца нанокompозита (табл. 2) вымылось немного больше 11% всех

**Таблица 2.** Вымывание мономеров в режиме I из образца, синтезированного методом свободнорадикальной полимеризации.

№ п/п	Масса, г				Степень набухания, г/г	Вынос мономеров из образца, мг	Доля вымытых мономеров, %
	образца	залитой воды	слитой воды	гидрогеля			
1	8,1	500	350	134,4	15,6	59,5	6,6
2	134,4	360	340	149,6	17,5	32,3	3,6
3	149,6,2	370	170	344,0	41,5	4,3	0,5

мономеров, содержащихся в образце до полимеризации. Степень набухания образца, отмытого от мономеров, составила  $\eta = 41,5$  г/г. Если при тех же начальных данных образец помещался в воду, но ее не меняли (режим II), то за это же время степень набухания  $\eta = 20$  г/г, что почти в 2 раза меньше, чем в режиме I.

Результаты, полученные при исследовании образцов нанокомпозитов, синтезированных методом термополимеризации, внесены в таблицу 3.

**Таблица 3.** Вымывание мономеров в режиме I из образца, синтезированного методом термополимеризации.

№ п/п	Масса, г				Степень набухания, г/г	Вынос мономеров из образца, мг	Доля вымытых мономеров, %
	образца	залитой воды	слитой воды	Гидрогеля			
1	8,0	500	395	109,8	12,7	119	13,5
2	109,8	500	170	334,2	40,8	17	1,9
3	334,2	500	420	438,5	53,8	≈ 2	0,2
4	438,5	500	370	495,5	60,9	<1	<0,1

Наибольшее количество мономеров вымывалось из образцов на начальном этапе. Уже при степени набухания  $\eta = 12,7$  г/г и массе слитой воды в 3,6 раза больше массы гидрогеля, за первый цикл вымывалось 86% мономеров, находящихся в образце в растворенном виде. Суммарная масса вымытых мономеров при термополимеризации составляла 138 мг, т.е. около 16 % от массы мономеров в исходном составе синтезированного нанокомпозита.

Отметим также, что при первом вымывании мономеров из гидрогеля оставшаяся их часть находится в гидрогеле в растворе. Если допустить, что концентрация раствора в гидрогеле, примерно соответствует концентрации мономеров в сливе, то можно, учитывая степень набухания приближенно подсчитать количество растворимых мономеров в образце уже по первому сливу.

В результате несложных расчетов, согласно допущению, оказалось, что количество мобильных мономеров в синтезированном образце составляет 16,3 % от их массы до полимеризации, т.е. практически получены те же данные, что и при трехкратной промывке. Следует отметить, что равномерное распределение концентрации растворенных мономеров в воде, находящейся в гидрогеле и в сливе, наблюдается уже при небольшой степени набухания синтезированного образца ( $\eta = 12,7$  г/г). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в данном случае полимерные цепочки, расправляясь, образуют такую объемную сетку, что устанавливается концентрационное равновесие мономеров во внутреннем растворе ячеек гидрогеля и внешнем растворе.

При многократных промывках степень набухания постепенно увеличивается, что, по-видимому, связано с вымыванием низкомолекулярных полимерных цепочек.

Если образец нанокомпозита после измерения массы возвращался в ту же воду (режим II), то во всех случаях наблюдалась более низкая степень набухания, которая спустя некоторое время прекращала увеличиваться и практически оставалась на одном уровне  $\eta = 32,4 \pm 0,1$  г/г (т.е. намного меньше, чем при набухании в режиме I). При этом из образца вымывалось около 7% мономеров, находящихся в исходном образце до полимеризации.

Известно, что при нагреве выше 100<sup>0</sup>С происходит образование имидных мостиков и дополнительное сшивание полиакриламидных цепочек [13]

В кислых средах имидизация медленно протекает при 75<sup>0</sup>С, ускоряется при 85<sup>0</sup>С и очень быстро проходит при 110<sup>0</sup>С [14]. С помощью имидных мостиков часть мономеров может быть присоединена к полимерным цепочкам. Последнее было опробовано для уменьшения вымывания мономеров из глинополимерных нанокомпозитов. Для реализации этого процесса, образец, прошедший термополимеризацию, дополнительно прогревали в

течение  $16 \pm 2$  минут при температуре около  $100 \pm 1$  °С. Данные по вымыванию представлены в табл.4.

Общее количество вымытых мономеров составляло около 5 % от их количества в исходном образце, что значительно меньше, чем во всех предыдущих опытах.

**Таблица 4.** Вымывание мономеров из образца в режиме I после частичной имидизации.

№ п/п	Масса, г				Степень набух., г/г	Вынос мономеров из образца, мг	Доля вымытых мономеров, %
	образца	залитой воды	слитой воды	Гидрогеля			
1	8,21	500	380	143,3	16,5	32,3	3,2
2	143,3	500	370	285,2	33,7	8,9	0,9
3	285,2	500	350	443,7	53	8,8	0,9

Низкие значения получены также при вымывании в режиме II. При степени набухания  $\eta = 23,2$  г/г доля вымытых мономеров из образца составила 3,3 % от всех мономеров, которые находились в исходном образце до полимеризации.

### **Выводы.**

Показано, что при контакте с водой из частиц нанокompозита, содержащего более 50% бентонита, вымываются мономеры с двойной связью. Наибольшее количество мономеров вымывается в первый момент контакта. Масса вымытых мономеров зависит от условий полимеризации и промывки образцов.

Концентрация мономеров в декантируемой воде близка к их концентрации в находившейся в гидрогеле воде, что позволяет по анализу слива, учитывая степень набухания, ориентировочно оценивать количество растворенных мономеров в синтезированных нанокompозитах.

Наименьшее количество мономеров вымывается из нанокompозитов, полученных методом термoполимеризации с последующим прогревом при температуре имидизации акриламида.

Промывка гидрогеля во всех случаях сопровождается увеличением его степени набухания.

1. Gao F. Clay/polimer composites: the story // Materials today. -2004. -7, №11. P. 50-55.
2. 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. №67. 2007. 737 – 745 p.
3. 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.
4. Zhang Weian, Luo Wei, Fang Yue'e Synthesis and properties of novel hydrogel nanocomposites. Materials letter 59 (2005) 2876-2880
5. Kazunoshi Haragushi, Toru Takehisha, and Simon Fan Effects of clay content on the properties of nanocomposites hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay// Macromolecules 2002, 35, 10162-10171.
6. Mine Yener Kizilay, Oguz Okay Effect of swelling on spatial in homogeneity in poly (acrylamide) gels at various monomer concentrations// Polymer, 2004, Volume 45, Pages 2567-2576.
7. Adam S. Zerda, Alan J. Lesser Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior. Jurnal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Volume 39, Issue11,17 April 2001, P.1137-1146.
8. Jui-Ming Yeh, Shir-Joe Liou, Ya-Wen Chang Polyacrylamide-clay nanocomposites materials prepared by polymerization with acrylamide intercalating agent. Jurnal of Applied Polymer Science, Volume 91, Issue 6, 16 January 2004, P 3489-3496.

9. Jun Ping Zhang, An Li and Ai Qin Wang. Study on superabsorbent composites/ Synthesis, swelling behaviors and application of poly(acrylic acid-co acrylamide)/sodium humate/attapulgit superabsorbent composite. Polymer for Advansed Technologies. Volume 16, Issue11-12, 14 November 2005, P 813-820.
10. Jui-Ming, Shir - Joe Liou, Ya - Wen Chang. Polyacrylamide – clay nanocompozite materials prepared by polymerization with acrylamide as an intercalating agent // Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91. Issue 6, 16 January 2004, pages 3489-3496.
11. С.Н. Чавун, Л.А. Новокошанова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов Полимер силикатные нанокмозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ. Ж. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева, 2008, т. LII, №5 – С. 52-57.
12. А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. /Ленинград, Изд-во «Химия» 1972, с. 70
13. Полиакриламид. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д., 1969, Техника 188стр.
14. Полиакриламид. Л.И. Абрамова, Т.А. Байбурдов, Э.П. Григорян и др. Под ред.. В.Ф. Куренкова – М.:Химия, 1992, -192с.

### **Розко А.М., Федоренко Ю.Г., Туронк О.Ч., Дяченко О.В., Фоміна Т.В. ВПЛИВ СПОСОБІВ ПОЛІМЕРІЗАЦІЇ НА ВИМИВАННЯ (ВИНОС) МОНОМЕРІВ З ГЛИНОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ**

*При вільному набуханні у воді глинополімерних нанокмозитів на основі акриламиду та акрилової кислоти, що містять більш 50% бентониту, відбувається вимивання мономерів з подвійним C=C зв'язком. Найбільша кількість мономерів вимивається з зразків нанокмозитів, що синтезовані при термopolімеризації. Зменшити вимивання мономерів можна прогрівом зразків при температурі імідизації акриламиду.*

### **Rozko A.M., Fedorenko Yu.G., Turonok O.Ch., Diachenko E.V., Fomina T.V. INFLUENCE OF POLIMERIZATION METHODS ON WASHING OUT OF MONOMERS FROM CLAY-POLIMER NANOCOMPOSITES.**

*Free swelling in water of clay-polymer nanocomposites based on acrylamide and acrylic acid which contain over 50% of bentonite is accompanied by washing out of double-bond C=C monomers. Most of monomers are washed out by multiple washing of nanocomposite samples synthesized during thermopolymerization, the least quantity – from samples synthesized during thermopolymerization followed by heating at acrylamide imidization temperature.*