

Розко А.Н.¹, Федоренко Ю.Г.¹, Туренок О.Ч.², Дяченко Е.В.³, Фомина Т. В.¹

¹Институт геохимии окружающей среды НАН Украины

²Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского

³Медицинский институт Украинской ассоциации народной медицины.

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

Показано, что при свободном набухании в воде глинополимерных нанокмполитов на основе акриламида и акриловой кислоты, содержащих более 50% бентонита, происходит вымывание мономеров с двойной С=С связью. Наибольшее количество мономеров вымывается из образцов нанокмполитов, синтезированных методом термолитеризации. 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 нанокмполиты, различающиеся тем, что в состав композитов входят глинистые частицы объединенные цепочками водорастворимых линейных полимеров. В нанокмполитах 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 нанокмполиты марок: «КАВЭЛАСТ», «Натлен-1», «Натлен-2», «САХАРА» (Россия), «Тризопласт» (Голландия) и др. Во многих странах идет поиск и изучение новых разновидностей глинополимерных нанокмполитов, часть из которых предполагается использовать в барьерных материалах.

В состав глинополимерных нанокмполитов, 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'-метиленибисакриламид, акриловую кислоту, тиосульфат натрия и др.

Процесс получения глинополимерных нанокмполитов состоит из замены межслоевых катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в кристаллитах Са-монтмориллонита на катион Na⁺, 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'-метиленибисакриламид). 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 нанокомпозита 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 нанокомпозитов [7—11], факторам, влияющим на количество остаточных мономеров, уделяется мало внимания. Эти вопросы практически не рассматривались для глинополимерных нанокомпозитов внедрения с высоким (более 50 %) содержанием в сухом виде бентонита, обладающего сорбирующими свойствами. Последнее определило цель данной работы.

Объекты и методы исследования.

Для синтеза нанокомпозитов 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 нанокомпозита внедрения.

Вещество	Содержание, %
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 нанокомпозитов 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 ± 3 г, полимеризация начинается при 50 ± 2 °С. Наибольшая скорость полимеризации достигается при 79 ± 4 °С и к 100 ± 2 °С практически прекращается.

Из синтезированных нанокомпозитов 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; η – 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 α – степень набухания воздушно-сухого нанокompозита; η – степень набухания синтезированного образца; φ – 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 нанокompозитов, синтезированных методом термoполимеризации, внесены в таблицу 3.

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

№ 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 термoполимеризации составляла 138 мг, т.е. около 16 % от массы мономеров в исходном составе синтезированного нанокompозита.

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 нанокompозита 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 100⁰С происходит образование имидных мостиков и дополнительное сшивание полиакриламидных цепочек [13]

В кислых средах имидизация медленно протекает при 75⁰С, ускоряется при 85⁰С и очень быстро проходит при 110⁰С [14]. С помощью имидных мостиков часть мономеров может быть присоединена к полимерным цепочкам. Последнее было опробовано для уменьшения вымывания мономеров из глинополимерных нанокompозитов. Для реализации этого процесса, образец, прошедший термoполимеризацию, дополнительно прогревали в

течение 16 ± 2 минут при температуре около 100 ± 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 момеры 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 Sciense 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 Sciense*, 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 Advanced Technologies. Volume 16, Issue 11-12, 14 November 2005, P 813-820.
10. Jui-Ming, Shir - Joe Liou, Ya - Wen Chang. Polyacrylamide – clay nanocomposite 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. Новокошенова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов Полимер силикатные нанокompозиты: 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., Туренок О.Ч., Дяченко О.В., Фоміна Т.В. ВПЛИВ СПОСОБІВ ПОЛІМЕРІЗАЦІЇ НА ВИМИВАННЯ (ВИНОС) МОНОМЕРІВ З ГЛИНОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

При вільному набуханні у воді глинополімерних нанокompозитів на основі акриламиду та акрилової кислоти, що містять більш 50% бентоніту, відбувається вимивання мономерів з подвійним С=C зв'язком. Найбільша кількість мономерів вимивається з зразків нанокompозитів, 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.