

УДК 631.442.4:541.64:621.763

## ГЛИНОПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ З ТРИВАЛИМ ІНДУКЦІЙНИМ ПЕРІОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

**Федоренко Ю.Г., Розко А.М.**

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

**Розко А.М.** к. геол. н., ст. н. с., Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України ім. М.П. Семененка, al.rozko@gmail.com

*У статті обґрунтовано спосіб збільшення тривалості індукційного періоду полімеризації глинополімерних композитів, який полягає у використанні явища зміни заряду поверхні бентонітових (монтмориллонітових) кристалітів при збільшенні кількості кальцинованої соди у сумішах для полімеризації композитів. Доведено, що при кількості соди більше 10% від маси бентоніту у суміші з акрилатом натрію, персульфатом амонію та N, N'-метиленбісакриламідом поступово створюються умови для полімеризації композитів без додавання у суміш традиційних відновників: тіосульфату натрію або аскорбінової кислоти. Експериментально встановлено, що під час індукційного періоду статична напруга зсуву збільшується всього у декілька разів, у той час як після полімеризації вона збільшується у сотні разів. Наведено склад композитів та вивчені їх властивості, зокрема одновісний тиск, що створюється при набуханні у воді, та водонепроникність при градієнті напору близько 22. Встановлено, що при набуханні глинополімерні композити утворюють тиск від 43 до 56 кПа в залежності від кількості наповнювача – піску. Синтезовано композити, що мають коефіцієнт фільтрації порядку  $10^{-10}$  м/с, ступінь набухання від 8 до 300 г/г, індукційний період полімеризації від 20 хвилин до 5 ÷ 6 годин.*

**Ключові слова:** глинополімерні композити, індукційний період полімеризації, набухання, водонепроникнення.

### Вступ

Глинополімерні матеріали: композити, наноккомпозити занурення та наноккомпозити розшарування мають властивості, багато з яких практично не притаманні глинам. Наприклад, ступінь вільного набухання наноккомпозитів занурення у воді може досягати більше 1000 г/г [1]. Глинополімерні матеріали мають більш високі показники статичної напруги зсуву й модуля пружності (Юнга), водостійкості, здатності набухати у сольових розчинах та сорбції радіонуклідів. Ці та інші властивості композитів обумовлюють постійний інтерес до них. Все частіше на ринку з'являються гідроізолюючі матеріали на глинополімерній основі: Кавеласт, Натлен – 1, Натлен – 2, ИзоРиФ – 9, Тризопласт та інші [2]. Перелічені вище матеріали, що містять в основному бентонітову глину та лінійний поліакриламід, застосовуються у вигляді порошків або паст, які отримують з порошків шляхом змішування з водою до пастоподібного стану.

Відомо, що лінійні полімери й сополімери на основі акриламідів й акрилатів, що входять до складу композитів (Кавеласт, Натлен та інші), є водорозчинними. Це значно обмежує їх застосування в гідроізолюючих робочих сумішах.

Більш перспективними вважаються композити, в яких об'ємна (просторова) полімеризація відбувається на місці застосування [3]. Можна відзначити, що відомостей про композити, в яких полімеризація відбувається через певний час після об'єднання всіх компонентів в робочу суміш, майже немає.

При виконанні робіт по закріпленню ґрунтів було використано композит, що містить акрилат кальцію [4]. Для створення тривалого індукційного періоду в суміш додавалась спеціальна сповільнююча домішка, склад якої автори не розкривають.

Просторово зшиті композити на основі полімерів для практичного застосування повинні зберігати деякий час пастоподібну консистенцію, щоб тільки після виконання всіх запланованих операцій відбулася полімеризація, тобто реакція полімеризації повинна мати тривалий індукційний період.

Існує багато способів полімеризації акриламідів й акрилатів: термopolімеризація, радіаційна полімеризація, фотополімеризація тощо [5]. Проте для практичного застосування в широкому плані перелічені способи є складними у виконанні та рідко використовуються [6].

Найбільш перспективним є спосіб вільно-радикальної полімеризації, при якому в робочу суміш, що складається з глинистого порошку, акриламідів або акрилатів лужних металів, води, окисника (персульфату амонію), зшивача (N, N' – метиленбісакриламід), додається відновник (тіосульфат натрію, аскорбінова кислота та ін.). При полімеризації глинисті частинки вбудовуються в об'ємну полімерну сітку [7, 8]. До недоліків синтезованих таким способом композитів відноситься застосування токсичного акриламідів й складність самого процесу полімеризації. Явно визначеного індукційного періоду при цьому способі не спостерігається.

Подібна ситуація виникає й в інших випадках проведення вільно-радикальної полімеризації. Якщо в робочій суміші з відновником змішуються одночасно всі компоненти композита, то реакція полімеризації, враховуючи каталітичні властивості поверхні глинистих кристалітів, починається через 0,5-10 хвилин в залежності від концентрації окисника й відновника. В результаті реакції пастоподібний зразок швидко стає гумоподібним й використовувати такий композит для проведення наприклад гідроізолюючих робіт складно. Якщо зменшити кількість відновника, то процес полімеризації уповільнюється, але полімеризуються лише окремі фрагменти композиту. При подальшому зменшенні полімеризація практично зупиняється, композит не набуває водостійкості.

Метою досліджень в даній роботі було розробити спосіб збільшення індукційного періоду, отримати композити з тривалим індукційним періодом полімеризації та вивчити їх властивості.

### **Результати та їх обговорення.**

При виконанні роботи були враховані особливості будови поверхні мінеральних частинок (кристалітів), що входять до складу композитів, зокрема активні центри, що існують на поверхні частинок і впливають на полімеризацію полімерної компоненти композитів. Було встановлено, що частинки бентоніту найбільше підвищують температуру полімеризації та збільшують ступінь набухання композитів (табл. 1).

Вплив мінеральних частинок на полімеризацію відбувається завдяки активним центрам на їх поверхні. Наприклад відомо, що до складу бентоніту у значній кількості (до 95%) входить шаруватий мінерал монтморилоніт, у кристалічній будові якого спостерігається заміна атомів  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраедричному шарі і в октаедричному шарі  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ , внаслідок чого поверхня частинок набуває від'ємного заряду, який компенсується зарядами  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Mg}^{2+}$  чи  $\text{Na}^+$ . До цих активних центрів додаються обірвані зв'язки на бокових поверхнях кристалітів, поверхневі ОН групи, координаційно пов'язані молекули  $\text{H}_2\text{O}$  та інші активні центри [9].

**Таблиця 1.** Вплив різних мінералів на полімеризацію акрилату натрію

Речовина	Максимальна температура полімеризації, °С	Ступінь набухання у воді, г/г*
Акрилат натрію	61	83,4
Цеоліт	74	119,5
Палигорськіт	84	90,9
Бентоніт	89	168,6

\*Ступінь набухання у воді визначалась за відомою формулою (1):

$$\eta = \frac{m_{\text{кінц.}} - m_{\text{поч.}}}{m_{\text{поч.}}}, \quad (1)$$

де  $m_{\text{поч.}}$  – початкова маса зразка;  $m_{\text{кінц.}}$  – маса зразка після набухання.

Відомо також, що для поліпшення набухання бентоніту у бурових розчинах до його водної суспензії додають кальциновану соду у розрахунку 3,5% від маси бентоніту. У суспензії катіони  $\text{Na}^+$  заміщують в міжшаровому просторі катіони  $\text{Ca}^{2+}$  або  $\text{Mg}^{2+}$ , бентоніт переходить в так звану Na-форму

Якщо кількість луку збільшити, то на поверхні частинок, що мають в звичайних умовах негативний заряд, який обумовлений активними центрами різної природи [9, 10], з'являються ділянки (зони) з додатковим позитивним зарядом. Внаслідок взаємодії різнойменно заряджених частинок (ділянок) відбувається коагуляція водної суспензії бентоніту, ступінь набухання глини різко зменшується.

При вивченні цього явища було встановлено, що в суспензії з підвищенням кількості луку створюються окисно-відновні умови, за яких може відбуватись синтез композитів. В цих умовах молекули акриламідів або акрилатів лужних металів при наявності окисника й зшивача полімерних ланцюгів можуть полімеризуватись в тривимірну водостійку полімерну сітку, перетворюючи пастоподібну суспензію в гумоподібну масу [11].

Час зміни заряду поверхні частинок (індукційний період) залежить від багатьох чинників (кількості луку та води в робочій суміші, температури та інших) і триває від 20 хвилин до 5÷8 годин.

Експериментально встановлено, що тривалість індукційного періоду суттєво збільшується при додаванні соди у кількості більше 10 % від маси бентоніту. Для прикладу наведемо послідовність вивчення властивостей композиту (зразок 1), який складався у відсотковому співвідношенні з таких компонентів:

бентоніт – 44,6  
 сода кальцинована – 5,0  
 акрилат натрію – 18,2  
 персульфат амонію – 0,4  
 N, N' – метиленбісакриламід – 0,3  
 вода – 31,5

Після змішування компонентів суміші проводили вимірювання статичної напруги зсуву. Для цього чотири наважки по 0,1 г розміщували по кутам скляної пластини розміром 10 см x 10см. Зверху на зразки встановлювалась така ж пластина. Разом з вантажем її маса складала 100 г. Розрахунок проводився за формулою 2:

$$\xi = \frac{11920}{d^5}, \quad (2)$$

де  $\xi$  – статична напруга зсуву,  $\text{г}/(\text{см}\cdot\text{с}^2)$ ;  $d$  – середній діаметр дисків, що утворюються при навантаженні на зразки. Результати наведено в табл. 2

**Таблиця 2.** Величина статичної напруги зсуву в залежності від тривалості експерименту.

Тривалість експерименту, хв.	0	20	40	60	80	90	100	105	110
Статична напруга зсуву, $\text{г}/(\text{см}\cdot\text{с}^2) \times 10^3$	0,9	0,98	1,04	1,6	2,4	3,9	3,9	189	290
Стан зразка	пластичний						пружний		

З таблиці видно, що приблизно перші 100 хвилин зразок залишався пастоподібним. За цей час (індукційний період) спостерігається невелике (в декілька разів) підвищення статичної напруги зсуву, що ймовірно пов'язано як з взаємодією глинистих частинок з різним зарядом на їх поверхні, так і появою продуктів вилуговування.

Після завершення індукційного періоду в наступні 10-15 хвилин відбувалась полімеризація суміші. Остання нагрілась, статична напруга зсуву зросла в сотні разів, суміш стала гумоподібною й водостійкою, крім того з'явилась властивість набухання у воді та сольових водних розчинах.

Якщо розглядати глинополімерні композити з тривалим індукційним періодом полімеризації як перспективні матеріали для виконання різного виду гідроізолюючих робіт, то найбільшу увагу слід звертати на такі важливі властивості, як тиск, що створюють композити на стінки об'єктів (глибоких щілин і тріщин, стиків між бетонними блоками та панелями траншей і т. і.) при набуханні, а також водопроникність, яка оцінюється за коефіцієнтом фільтрації. Для вивчення цих властивостей були синтезовані композити наступного складу.

**Таблиця 3.** Склад зразків для визначення тиску набухання

Компоненти	Номери, та склад зразків, %		
	2	3	4
Бентоніт	42,7	29,7	17,7
Сода кальцинована	6,6	4,6	2,8
Акрилат натрію	17,4	12,1	7,2
Персульфат амонію	0,3	0,2	0,1
N, N' – метиленбісакриламід	0,2	0,1	0,1
Пісок	-	31,0	55,3
Вода	32,8	22,2	16,9

У всіх випадках тривалість індукційного періоду полімеризації складала близько 2 годин. Зразки мали форму дисків діаметром 3,3 см і товщиною 0,3 см.

Для проведення дослідів зразки розміщувались в кюветі з отворами у дні та стінках, зверху встановлювалась пластина, зв'язана з місурою (прилад для вимірювання малих переміщень)

та підставкою для наважок [12]. У кювету заливалась вода, а на підставку встановлювались вантажі різної маси

**Таблиця 4.** Максимальний тиск набухання зразків, кПа

Номери зразків	Тиск набухання
2	55,9
3	44,7
4	43,3

Зі шкали індикатору знімалися показники збільшення товщини зразка, що набухає, в залежності від тривалості досліду та маси вантажу. З часом наступала рівновага між тиском вантажу та тиском набухання зразка. Екстраполюючи масу вантажів на нульовий приріст товщини, були визначені максимальні значення тиску набухання зразків з початковою вологістю 34 %. Він складав 55,9 кПа; домішка 55,3 % піску знизила максимальний тиск набухання до 43,3 кПа (табл. 4).

Важливою характеристикою композитів з тривалим індукційним періодом полімеризації є водопроникність, низькі значення якої є основою успішного проведення гідроізоляційних робіт. Вивчення водопроникності проводилось за градієнтом напору близько 22. Зразки у пастоподібному стані розмішувались у спеціальному пристрої для визначення коефіцієнта фільтрації. Через деякий час відбувалась полімеризація. Після її завершення до зразка знизу надходила вода під тиском. Водопроникність визначалась після виходу на режим фільтрації. Розрахунки показали, що за наведеними умовами коефіцієнт фільтрації має порядок  $10^{-10}$  м/с.

Проведені дослідження дозволили, отримати композити з тривалим індукційним періодом, що мали такі характеристики:

- тривалість індукційного періоду полімеризації від 20 хвилин до 5 ÷ 8 годин;
- ступінь вільного набухання у воді від 8 г/г до 300 г/г й вище;
- ступінь лінійного подовження зразків при набуханні до 300 %;
- ступінь усихання не більше 5 %;
- пористість сухих зразків менше 0,6 %;
- коефіцієнт фільтрації порядку  $10^{-10}$  м/с;
- максимальний одновісний тиск набухання від 45 кПа до 56 кПа;
- модуль Юнга від  $0,3 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>;
- водопоглинання в атмосфері насичених парів при 15°C – до 40 % від маси зразка.

Широкий діапазон фізико-хімічних властивостей одержаних глинополімерних композитів з тривалим індукційним періодом полімеризації визначає перспективність їхнього практичного застосування при виконанні конкретних робіт в галузі екологічної безпеки.

## Висновки

- Глинополімерні композити з тривалим індукційним періодом реакції полімеризації за рахунок збільшення кількості луку являють собою нові матеріали з широким діапазоном фізико-хімічних властивостей, які можуть знайти практичне застосування при виконанні робіт по усуненню наслідків технічних та природних пошкоджень деяких конструкцій з бетонних плит та панелей, при тампонуванні свердловин, створенні гідроізолюючих та активно фільтруючих бар'єрів та екранів.

- Подальші дослідження мають бути спрямовані на оптимізацію складу композитів для виконання конкретних робіт зокрема при знижених плюсових температурах, в умовах забруднення радіонуклідами та важкими металами, при контакті з сольовими розчинами тощо, а також на з'ясування тривалості зберігання композитами означених вище властивостей в умовах впливу атмосферних чи техногенних чинників.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Junping Zhang, Ruilifeng Liu, An Li, Aigin Wang* Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide/attapulgite superabsorbent composites. *Polymer for advanced technologies*. 2006, 17: – pp. 12 – 19.
2. *Григорян С.С., Гулакян К.А., Шахназаров А.А.* Способ получения полимерминерального композита. А.С. СССР №1707052 А1. Бюл. №3. 23. 01.92.
3. *Шамановская Н.В.* «Грушевка» - «Михайлово»: решение найдено!, Минск: «РОБТ», № 7, 2012 – С. 3 – 6.
4. *Ржаницын Б.А.* Химическое закрепление грунтов в строительстве. М.: Стройиздат, 1986. – 264 с.
5. *Полиакриламид* / Л.И. Абрамова, Т.А. Байбурдов, Э.П. Григорян и др. Под ред. В.Ф. Куренкова – М.: Химия, 1992, – 192 с.
6. *X.F Song, J.F. Wei, T. SH. He* A method to repair concrete leakage through cracks by synthesizing super – absorbent resin in situ // *Cement and Concrete Research*, 42, 2012, – pp. 865 – 873.
7. *Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р.* Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, 2002, **44**, № 5, – С. 802 – 808.
8. *Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Туронок О.Ч., Дяченко Е.В.* Нанокompозиты внедрения с высоким содержанием минеральной компоненты // *Український мінералогічний журнал* **32**, № 4, 2010, – С. 34 – 40.
9. *Васильев Н.Г., Гончарук В.В.* Природные сорбенты: свойства и реакционная способность – К.: Наукова Думка, 1992. – 176 С.
10. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
11. *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.
12. *Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Павлышин Г.П.* Набухание глинополимерных нанокompозитов под давлением// *Техногенно – екологічна безпека та цивільний захист*. Київ – Кременчук. – 2012, Випуск 4. – С. 142-147.

## REFERENCES

1. *Junping Zhang*, Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide attapulgite superabsorbent composites / *Junping Zhang, Ruilifeng Liu, An Li, Aigin Wang* // *Polymer for advanced technologies*. 2006, 17: – P. 12 – 19.
2. *S. Grigorian, K. Gulakian & A. Shaxnazarov* Sposob poluchenia polimineralnogo kompozita. [Mineral-polymer composite production method] / A.S SSSR №1707052 А1. Bul. №3. 23. 01.92. [in Russian]
3. *N. Shamanovskaia* «Grushovka» - «Mikhailovo»: reshenie naideno! / Minsk: «ROBT» [ «Myhailovo»: solution found!, Minsk: «ROBT»], № 7, 2012 – P. 3 – 6. [in Russian]
4. *B. Rzhantsin* Химическое закрепление грунтов в строителстве. [Chemical tightening of soils in construction] М.: Stroiizdat, 1986. – 264 с. [in Russian]
5. *L. Abramova, T. Bayburov & E. Grigorian* Полиакриламид [Polyacrylamid]. - М.: Химия, 1992, – 192 p. [in Russian]
6. *X. Song, J. Wei, T. SH* A method to repair concrete leakage through cracks by synthesizing super – absorbent resin in situ *Cement and Concrete Research*, 42, 2012, – P. 865 – 873.
7. *O. Evsikova, S. Starodubtsev, A. Khokhlov* Sintez, nabuxanie i adsorbtsionnye svoistva kompozitov na osnove poliakrilamidnogo gelia i bentonita natria [Synthesis, swelling and adsorption properties of composites based on polyacrylamide gel and sodium bentonite] *Vysokomolekuliarnye soedinenia, Seria A*, 2002, **44**, № 5, – P. 802 – 808. [in Russian]
8. *Yu. Fedorenko, A. Rozko, O. Turonok, E. Diachenko* Nanokompозиты vnedrenia s vysokim soderzhaniem mineralnoy komponenty [Intrusion nanocomposites with high content of the mineral component] *Ukrainskiy mineralogichny zhurnal* **32**, № 4, 2010, – P. 34 – 40. [in Russian]
9. *N. Vasil'ev, V. Goncharuk* Prirodnye sorbenty: svoystva s reaktivnoia sposobnost [Natural sorbents: properties and reactivity] – K. Naukova Dumka, 1992. – 176 p. [in Russian]

10. Yu. Tarasevich Stroenie i ximia poverxnosti sloistix silikatov. [Composition and surface chemistry of layered silicates] / – Kstv: Naukova Dumka, 1988. – 248 p. [in Russian]
11. Yu. Fedorenko, A. Rozko, O. Turonok, E. Mazer Sposob formuvania tryvalogo induktsiynogo periodu polimerizatsii [Method of formation of long inductational polymerization period] Patent № 90732. Bul. № 11. 10.06.2014. [in Ukrainian]
12. Yu. Fedorenko, G. Zadverniuk, G. Pavlishin Nabuxanie glinopolimernyx nanokompozitov pod davleniem [Swelling of clay-polymer nanocomposites under pressure] Texnogенno – ekologichna bezpeka ta tsivilnyy zakhist. Kiiv – Kremenchuk. – 2012, Vypusk 4. – P. 142-147. [in Russian]

## ГЛИНОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ДЛИТЕЛЬНЫМ ИНДУКЦИОННЫМ ПЕРИОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

**Федоренко Ю.Г., Розко А.Н.**

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

**Розко А.Н.** к. геол. н., ст. н. с. Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины им. Н.П. Семеновко, al.rozko@gmail.com

*В статье обосновано способ увеличения длительности индукционного периода полимеризации глинополимерных композитов, который заключается в том, что используется явление смены заряда поверхности бентонитовых (монтмориллонитовых) кристаллитов при увеличении количества кальцинированной соды в смесях для полимеризации композитов. Доказано, что при содержании соды более 10 % от количества бентонита в смеси с акрилатом натрия, персульфатом аммония и N, N' – метиленбисакриламидом постепенно появляются условия для полимеризации композитов без добавления в смесь традиционных восстановителей - тиосульфата натрия или аскорбиновой кислоты. Экспериментально установлено, что во время индукционного периода статическое напряжение сдвига увеличивается всего в несколько раз, в то время как после полимеризации она возрастает в сотни раз. Приведено состав композитов, в том числе и для изучения их свойств: одноосного давления, что образуется в результате набухания композита в воде, и водопроницаемости композита при градиенте напора около 22. Установлено, что при набухании глинополимерные композиты создают давление от 43 кПа до 56 кПа в зависимости от количества наполнителя – песка. Получены композиты, имеющие коэффициент фильтрации порядка  $10^{-10}$  м/с, степень набухания от 8 г/г до 300 г/г, индукционный период полимеризации от 20 минут до 5 ÷ 6 часов.*

**Ключевые слова:** глинополимерные композиты, индукционного периода полимеризации, набухание, водопроницаемость.

## CLAY POLYMER COMPOSITES WITH LONG INDUCTION PERIOD OF POLYMERIZATION. Yu. Fedorenko, A. Rozko

**Yu. Fedorenko**– Researcher in SI «Institute of environmental geochemistry of NAS of Ukraine»

**A. Rozko**– Ph. D (Geol.), Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of M.P. Semenenko NAS of Ukraine al.rozko@gmail.com

*The article presents justification of the method of extension of the induction period of clay polymer composites polymerization. This method consists in employing the phenomenon of bentonite (montmorillonite) crystalline grains surface charge change in response to soda ash proportion increase in the mixtures for polymerization of the composites.*

*It was proved that with the soda proportion increasing 10% of the bentonite mass in the mixture of bentonite with sodium acrylate, ammonium persulfate and N, N' – methylenebisacrylamide, the conditions for polymerization of the composites without adding traditional reducers such as sodium thiosulfate or ascorbic acid evolve gradually. It has been experimentally found that during the induction period the static shear stress increases by several times while after polymerization it increases by a factor of hundreds. The composition of the composites is given to study their properties especially uniaxial pressure made by the composite during swelling in water and water permeability through the composite at head gradient of about 22. At swelling, the clay polymer composites build up pressure from 43 kPa to 56 kPa depending on the amount of the filling material – sand. The received composites have permeability coefficient of about  $10^{-10}$  m/sec, swelling index from 8 g/g to 300 g/g, polymerization induction period from 20 minutes to 5 – 6 hours and other signs.*

**Key words:** clay polymer composites, polymerization induction period, swelling, water permeability.