

Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Павлишин Г.П.

Институт геохимии окружающей среды НАН Украины

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В статье рассматривается способ ускоренного определения степени свободного набухания сухих глинополимерных нанокompозитов внедрения на основе бентонитовой глины и акриламида. Согласно предлагаемому способу из общей массы запolyмеризованного нанокompозита выделяются несколько образцов и измеряется их масса или объем. Часть из них высушивают, а другую часть помещают в воду для определения набухания. После завершения сушки и набухания процедуру измерения масс (объемов) повторяют и результаты рассчитывают по приведенным в работе формулам.

Введение

При выполнении экспериментальных работ связанных с получением новых рецептур глинополимерных нанокompозитов – перспективных составляющих барьерных материалов – необходим контроль одной из важнейших характеристик нанокompозитов – степени свободного набухания в воде или в водных растворах солей.

Известно, что синтез глинополимерных нанокompозитов проводится в водной среде, обеспечивающей необходимую подвижность молекулам реагирующих веществ [1, 2, 3]. Количество жидкой фазы при синтезе может превышать количество твердой в 3 ÷ 5 раз. При традиционном определении степени набухания по массе синтезированный образец измельчают и высушивают. Затем известную навеску сухого нанокompозита помещают, желательнее, в проточную воду или в водный раствор и выдерживают до прекращения водопоглощения (набухания). Степень набухания по массе определяют из следующего уравнения:

$$\alpha_m = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}}, \quad (1)$$

где: α_m – степень набухания по массе; $m_{\text{сух}}$ – масса сухого нанокompозита; $m_{\text{наб}}$ – масса нанокompозита после набухания.

Если учесть, что сушка, а затем набухание продолжаются в зависимости от состава и размеров образцов от нескольких суток до нескольких недель, то поиск способов более быстрого определения степени набухания становится актуальным, что и определило цель настоящей работы.

Методы исследования

Изучалось набухание барьерного гидроизолирующего материала (ГИП-42) на основе глинополимерного нанокompозита внедрения, состоящего из 4,2 % полимерной компоненты, 4,1 % бентонита, 60 % балластного материала (песка). Вспомогательные вещества: N,N' – метиленабисакриламид (0,15 %), персульфат аммония (0,3 %), вода (25,7 %) и др.

Обычно, после проведения полимеризации глинополимерный нанокompозит имеет резиноподобный вид. Реализация нового способа заключается в том, что из синтезированного нанокompозита вырезают для анализа два образца. Один из них помещают на сушку, другой – на набухание. В этом случае могут рассматриваться два варианта: образцы имеют одинаковую массу или их массы разные. В первом варианте после завершения сушки и набухания может быть вычислена степень набухания по формуле (1). Во втором варианте могут быть использованы следующие подходы: после завершения сушки и набухания исходная масса набухшего образца легко может быть пересчитана на исходную

массу высохшего. Далее используется формула (1). Следующий подход состоит в том, что для синтезированных образцов могут быть составлены следующие уравнения:

$$\frac{m_{1\text{сух}}}{m_{1\text{исх}}} = 1 - \varphi_m, \quad (2)$$

$$\frac{m_{2\text{наб}}}{m_{2\text{исх}}} = \eta_m + 1, \quad (3)$$

где: φ_m – степень усушки по массе; η_m – степень набухания по массе; $m_{1\text{исх}}$, $m_{2\text{исх}}$ – массы образцов после синтеза помещенных соответственно на сушку и на набухание; $m_{1\text{сух}}$, $m_{2\text{наб}}$ – массы образцов после сушки и набухания.

На массы исходных образцов никаких ограничений не накладываемся. В частности из свойств набухания нанокompозитов следует, что во сколько раз изменится масса исходного образца в выражении (3), во столько же раз изменится масса этого образца после набухания и, следовательно, справедливой будет запись:

$$\frac{m_{1\text{наб}}}{m_{1\text{исх}}} = \eta_m + 1. \quad (4)$$

Разделив уравнение (4) на уравнение (3) получим:

$$\frac{\eta + 1}{1 - \varphi} = \frac{m_{1\text{наб}}}{m_{1\text{сух}}} = \alpha_m + 1, \quad (5)$$

откуда окончательно получаем простую зависимость:

$$\alpha_m = \frac{\eta_m + \varphi_m}{1 - \varphi_m}. \quad (6)$$

Таким образом, после окончания синтеза необходимо из резиноподобного нанокompозита вырезать два образца. Один поместить на сушку, другой – на набухание. Определив по окончании набухания и сушки η_m и φ_m , можно рассчитать степень набухания сухого глинополимерного нанокompозита, т.е. узнать массу воды или раствора, которую может поглотить единица массы сухого нанокompозита после завершения процесса набухания. Так как полимеризация в объеме может быть неравномерной то желательно для сушки и набухания вырезать по несколько образцов и использовать для вычисления усредненные результаты.

Выражение (6) содержит показатели, характеризующие свойства анализируемых образцов и не зависящие от массы этих образцов, т.е. для вычисления α_m и φ_m могут использоваться образцы любой массы. Кроме того, из уравнения (6) также следует, что чем больше степень набухания и степень усушки тем больше степень свободного набухания глинополимерного нанокompозита.

Другой важной характеристикой глинополимерных нанокompозитов, синтезируемых с целью их применения в барьерных материалах, является α_v – степень набухания по объему, показывающая во сколько раз увеличится объем нанокompозита при его свободном набухании. Именно с увеличением объема частиц нанокompозита, находящихся в межчастичном пространстве балластного материала (песка, щебня и т.д.), связано уменьшение пористости и коэффициента фильтрации и повышение гидроизолирующих свойств инженерных барьеров. Учитывая вышесказанное можно получить следующее уравнение, в котором массы образцов заменяются объемами:

$$\alpha_v = \frac{\eta_v + \varphi_v}{1 - \varphi_v}, \quad (7)$$

где: α_v – степень набухания по объему сухого образца нанокompозита;

φ_v – степень усушки по объему свежесинтезированного образца нанокompозита; η_v – степень набухания по объему свежесинтезированного образца.

Из резиноподобного нанокompозита можно вырезать образцы, объем которых достаточно легко измеряется. Определить φ_v и η_v не сложно, поместив один образец на сушку, другой – на набухание и повторно установить их объемы после сушки и набухания. Далее α_v рассчитывается по формуле (7). При равенстве объемов исходных образцов для сушки и набухания α_v может быть получено после определения объема сухого и набухшего образцов по формуле (1), в которой массы заменены объемами.

Результаты и обсуждение

Нанокompозит был синтезирован в виде пластины, которая была разделена на восемь образцов, характеристики их после сушки и набухания приведены в таблице 1.

Таблица 1. Усушка и набухание синтезированных образцов глинополимерного нанокompозита с балластным наполнителем.

Масса образцов, г		Степень усушки φ_m , г/г	Масса образцов, г		Степень набухания, г/г	
исходных $m_{1исх}$	после сушки $m_{1сух}$		исходных $m_{2исх}$	после набухания $m_{2наб}$	синтезированного образца η_m	сухого образца α_m
27,65	21,85	0,21	25,25	111,4	3,41	4,3
21,40	17,35	0,19	24,56	108,00	3,40	4,3
23,38	18,28	0,22	27,65	119,54	3,32	4,4
19,90	16,68	0,16	26,60	116,28	3,37	4,4
23,1*	18,54	0,195	26,0	113,8	3,38	4,36

* – в этой строке таблицы приводятся средние значения;

η_m – степень набухания синтезированного образца;

α_m – степень набухания сухого образца, рассчитана при использовании традиционного метода.

Воспользовавшись формулой (6) получили:

$$\alpha_m = \frac{3,38 + 0,195}{0,805} = 4,44 \text{ г/г.}$$

Так как 23,1 г высыхает до 18,54 г, то 26,0 г высохнет до 20,9 г, откуда:

$$\alpha_m = \frac{113,8 - 20,9}{20,9} = 4,44 \text{ г/г.}$$

Образцы после сушки были помещены в воду для определения экспериментально степени набухания (табл. 1). В результате было установлено среднее значение $\alpha_m = 4,36$ г/г, что в пределах ошибки измерения удовлетворительно совпадает с рассчитанным по предложенному методу ($\alpha_m = 4,44$ г/г).

Время полной сушки и набухания образцов, выделенных из объема нанокompозита, составило 4 суток. При традиционном способе определения (сушке, а затем набухании) потребовалось бы более 8 суток подготовительных работ. С использованием предложенного способа результаты были получены на 4 суток раньше.

Практика применения предлагаемого метода показала, что при некоторых соотношениях между полимерной и минеральной компонентами в (нано)композитах наблюдаются небольшие расхождения между вычисленными значениями степени набухания и полученными экспериментально. Они возникают вследствие образования дополнительных связей между полимерными цепочками и поверхностью глинистых частиц при сушке образцов, когда их геометрические размеры существенно уменьшаются и происходит сближение полимерных цепочек и глинистых частиц.

Для этих случаев формулу (6) следует записать в виде:

$$\alpha_m = C \cdot \frac{\eta_m + \varphi_m}{1 - \varphi_m}, \quad (8)$$

где: C – поправочный коэффициент, который устанавливается экспериментально и используется для всей серии изучаемых образцов. Аналогичным образом можно уточнить формулу (7).

В заключение следует остановиться более подробно на определении степени набухания долгонабухающих частиц синтезированных нанокompозитов. Как показала практика, длительность набухания зависит от природы нанокompозита, размеров частиц, количества жидкости для набухания и может продолжаться до нескольких недель в отличие от сушки, которая при комнатной температуре завершается за 3 – 4 суток.

В этом случае может быть приемлемым расчет степени набухания, основанный на том, что зависимость степени набухания от времени с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 > 0,98$) описывается уравнением:

$$\alpha = \frac{t}{a + bt}, \quad (9)$$

где: α – степень набухания, г/г; t – время, мин; a , b – постоянные, которые определяют по начальному участку экспериментальной зависимости $\alpha = f(t)$.

Имея вычисленные константы a и b можно, выбрав компромиссный вариант, рассчитать время, в течение которого степень набухания достигнет значений, позволяющих производить последующие расчеты с контролируемой погрешностью. Так, например, если принята в качестве окончательной такая степень набухания, которая за 2 суток увеличивается не более чем на 0,5 %, то время, за которое набухание достигает этих значений, может быть найдено из зависимости:

$$t = \frac{[(0,005a + 14,4b)^2 + 57,6ab]^{1/2} - 0,005a - 14,4b}{0,01b} \quad (10)$$

Используя полученный результат можно вычислить интересующие значения степени набухания синтезированных частиц глинополимерных нанокompозитов и использовать их для расчета степени набухания воздушно сухих нанокompозитов.

Выводы

Предложен способ оценки степени набухания сухих глинополимерных нанокompозитов, позволяющий сократить время подготовительных работ за счет использования пары свежезаполимеризованных образцов, выделенных из общего объема нанокompозита. Один образец после синтеза и определения массы и объема помещают на сушку, а другой – на свободное набухание. По завершении сушки и набухания процедуру измерения масс и объемов повторяют и результаты рассчитывают по приведенным в работе формулам.

1. Gao F. Clay/polymer composites: the story // Materials today. – 2004. – 7, No 11. – P. 50–55.
2. Zhang J., Wang A. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays // Reactive & Functional Polymers. – 2007. – 67, No 8. – P. 737–745.
3. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – 44, №5. – С.802–808.

Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Павлишин Г.П. МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ НАБУХАННЯ ГЛИНОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

У статті розглядається спосіб прискореного визначення ступеня набухання сухих глинополімерних нанокompозитів проникнення на основі бентонітової глини і акриламіді. У відповідності до запропонованого способу із загальної маси заполімеризованого нанокompозиту відділяють декілька зразків і вимірюється їх маса або об'єм. Частина із них висушується, а другу частину поміщають у воду для визначення набухання. Після закінчення сушки і набухання процедуру вимірювання мас (об'ємів) повторяють і результати розраховують за наведеними у роботі формулами.

Fedorenko Yu. G., Zadvernyuk H.P., Pavlychyn G.P. ESTIMATION METHOD OF THE SWELLING DEGREE OF NANOCOMPOSITES CLAY-POLYMER

The method of shortcut estimation of the degree of free swelling of dry intercalated nanocomposites clay-polymer based on bentonite and acrylamide is considered in the paper. In concordance with a proposed method several samples are separated from total mass of polymerized nanocomposite and their weight or volume is measured. Some of them are dried and the other part is placed in water for determination of swelling. After completion of drying and swelling, the procedure of masses (volumes) evaluation is repeated and the results are calculated by the formula given in the paper.