

УДК 541.64.532.73

СИНТЕЗ, НАБУХАНИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГЕЛЯ И БЕНТОНИТА НАТРИЯ

© 2002 г. О. В. Евсикова, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
1199926 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 30.05.2001 г.
Принята в печать 09.08.2001 г.

Синтезированы композитные гели на основе полиакриламида и бентонита натрия. Показано, что отрицательно заряженные частицы глины придают гелям полизелектролитные свойства. Композиты сильно набухают в присутствии мочевины и фурациллина в результате их наполнения глиной. Модификация композитов катионными ПАВ может приводить к перезарядке поверхности частиц бентонита. Композиты, модифицированные ПАВ, эффективно абсорбируют углеводороды. Свойства композитов существенно зависят от условий их приготовления и плотности сшивания.

Недавно было показано, что введение в состав гелей частиц глин придает гелям новые свойства, например, заметно улучшает их механические характеристики, препятствует их коллапсу [1–3]. Сами же глинистые частицы, включенные в гель, также приобретают новые ценные свойства; в частности, они могут подвергаться значительной химической модификации без коагуляции [3–5].

Среди прочих глинистых минералов выделяется монтмориллонит, а также бентониты – минералы с высоким его содержанием. Монтмориллонит обладает наивысшей способностью адсорбировать различные органические соединения, катализировать органические реакции [6–9]. Некоторые его соли могут при определенных условиях неограниченно набухать в воде и образовывать соединения включения. Эти свойства делают монтмориллонит, а также бентонит наиболее перспективным для применения в композитах.

Согласно существующим представлениям, монтмориллонит состоит из структурных элементов, каждый из которых построен из двух наружных кремнекислородных тетраэдрических сеток и промежуточной алюмокислородной октаэдрической сетки. Состав монтмориллонита всегда отличается от теоретического вследствие изоморфного замещения в пределах тетраэдрической решетки

E-mail: star@polly.phys.msu.su (Стародубцев Сергей Геннадьевич).

атомов кремния алюминием, железом и другими ионами. Некомпенсированные группы $\text{Si}-\text{O}^-$ образуют солевые связи с катионами или переходят в форму $\text{Si}-\text{OH}$. На рис. 1а схематически представлена трехслойная структура окруженного противоионами единичного кристаллита монтмориллонита в воде.

В сухом состоянии, а также при небольшой степени набухания, пластинчатые кристаллы монтмориллонита ориентируются параллельно друг другу, образуя протяженные стопки. В пространство между ламелями могут внедряться различные соединения, например молекулы мономеров, органические ионы. При дальнейшем набухании происходит частичное разупорядочение кристаллических ламелей. В этой области набуханий большую роль играют силы притяжения между ребрами и плоскостями кристаллитов. Суспензия приобретает структуру карточного домика, схематически изображенную на рис. 1б.

Цель настоящей работы – синтез и исследование физико-химических свойств новых композитных абсорбентов на основе сшитого полиакриламидного (ПАА) геля с включенной дисперсией частиц глины, бентонита.

Задачи работы состояли в синтезе гелей в различных условиях, изучении их набухания и стабильности свойств, исследовании возможности модификации частиц бентонита в геле катионны-

ми ПАВ, а также в исследовании взаимодействия гелей, в том числе гелей, модифицированных ПАВ, с органическими веществами различной природы: бензолом, фурациллином, мочевиной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали акриламид, N,N'-метиленбисакриламид (**БАА**), тетраметилэтилендиамин (**ТМЭДА**), персульфат аммония и бентонит фирмы "Fluka" (Швейцария), цетилпиридиний хлорид (**ЦПХ**) и алкилтриметиламмоний бромиды фирмы "Lancaster" (Англия), а также аптечный фурациллин, бензол (ч.д.а.) и мочевину (х.ч.). Состав бентонита, определенный методом элементного анализа (лаборатория микронализа ИНЭОС РАН), был следующим: Na 4.35; Ca 1.7; Fe 1.6; Al 11.4; Si 29.8; O 51.15 мас.%.

Из литературы известно, что степень диспергирования супензий глин может быть увеличена путем их обработки ультразвуком. В работе синтезировали как озвученные, так и неозвученные образцы, отличающиеся частотой химической сшивки. Озвучивание осуществляли на установке "Sonorex Super", RK255 ("Volkswagen", Германия) в течение 1 ч.

Гели получали радикальной полимеризацией смеси растворов мономеров с дисперсией бентонита. Состав смесей приведен в табл. 1. В сериях 1 и 3 сначала приготавливали супензию бентонита в воде путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 2 ч. Затем к супензии добавляли мономеры и продолжали перемешивание в течение еще 6 ч. На следующий день смесь перемешивали еще 2 ч. Смесь подвергали действию ультразвука в течение 1 ч. Далее супензию нагревали до 40°C, добавляли к ней ТМЭДА (5 мкл/10 мл), затем 10%-ный раствор персульфата аммония (5 мкл/10 мл). После этого супензию разливали по пробиркам диаметром ~4 мм. Пробирки изолировали от воздуха лабораторной пленкой "Parafilm". Сополимеризацию проводили в течение 2 ч при 40°C и далее 20 ч при 25°C в воздушном термостате. После завершения полимеризации пробирки разбивали, извлекали полученные гели, очищали их от стекла в ванночке с водой и помещали в закрытые сосуды, содержащие большой избыток дистиллированной воды.

Во второй серии опытов стадия обработки супензии ультразвуком была исключена. В четвертой серии супензию готовили как в сериях 1 и 3, но мономеры добавляли в нагретую до 40°C супензию непосредственно перед добавлением ТМЭДА и персульфата аммония. Таким образом, в четвертой серии время диффузии мономеров в

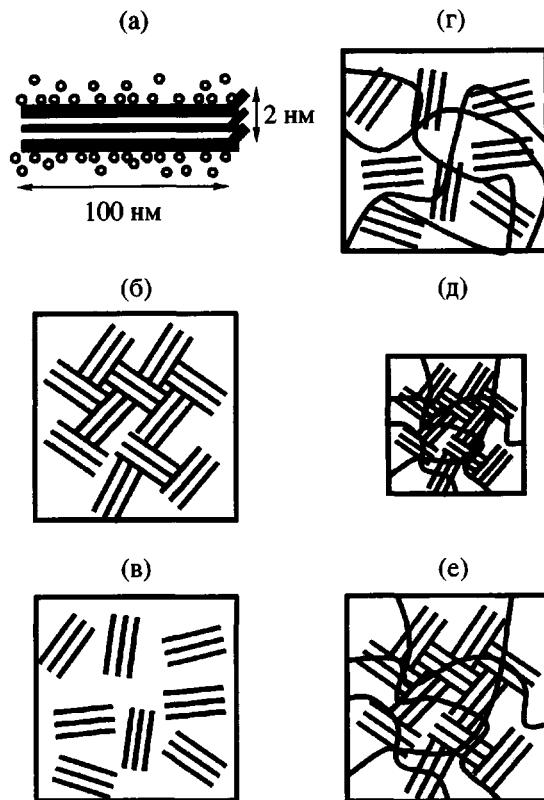


Рис. 1. Структура супензии глины и композитов гель-глина при различных условиях. а – кристаллит бентонита; б – супензия глины; в – супензия глины после механического воздействия; г – композит ПАА–бентонит; д – композит после сушки; е – композит после повторного набухания.

межламелярные промежутки бентонита (время интеркаляции) было минимальным.

Степень набухания гелей характеризовали отношением F массы геля, набухшего в воде, m_w к массе сухого геля m_d : $F = m_w/m_d$. Для определения F образцы гелей промокали фильтровальной бумагой, взвешивали, помещали на ПЭ подложку и сушили в термостате при 90°C.

Таблица 1. Условия приготовления композитов бентонит–ПАА

Образец №	[Бентонит], мас. %	[Акриламид], мас. %	[БАА], мол. %	Озвучивание
1	2.4	6	0.2	+
2	2.4	6	0.2	-
3	2.4	6	0.5	+
4	2.4	6	0.2	+

Таблица 2. Степень набухания гелей в воде в зависимости от предыстории образцов

Образец, №	Значение F			
	0	1	2	3
1	86.5	38.2	56.0	43.5
2	86.2	32.4	—	—
3	48.4	29.8	37.9	29.3
4	84.2	40.3	79.3	38.5

Примечание. 0 – гели после синтеза; 1 – гели после сушки; 2 – гели после трех месяцев пребывания в воде; 3 – гели после трех месяцев набухания и последующей сушки.

В качестве ПАВ для модификации гелей использовали ЦПХ, а также алкилтриметиламмоний бромиды. Для приготовления образцов кусочки геля с известным содержанием бентонита помещали в пузырьки с рассчитанным количеством ПАВ и воды. Воду добавляли из расчета 2 мл на 1×10^{-6} молей натрия. Время модификации композита раствором ПАВ составляло не менее двух недель.

Состав комплексов композитов с ПАВ характеризовали величиной отношения Q числа катионов ЦПХ в геле к числу ионов натрия, содержащихся в бентоните, включенном в композит. Для определения количества ЦПХ, поглощенного гелем, разработали методику, основанную на экстракции ПАВ раствором низкомолекулярной соли в спирто-водной смеси. Образцы гелей, модифицированных ЦПХ, взвешивали, помещали в пузырьки и добавляли по 3 мл насыщенного раствора хлорида натрия (концентрация ~ 2 моль/л) в водном этаноле (50 об.%). По истечении трех дней определяли оптическую плотность растворов, полученных после экстракции. Для контроля полноты экстракции ЦПХ при однократной экстракции для серии 4 проводили повторную экстракцию того же образца геля.

Оптическую плотность D определяли на спектрофотометре "Hewlett Packard 8452A" при длине волны света $\lambda = 260$ нм. Количество молей ЦПХ, поглощенного гелем, M определяли по формуле

$$M = (D_1 V_1 + D_2 V_2) / (\epsilon \times 1000), \quad (1)$$

где D_1 – оптическая плотность раствора после первой экстракции; V_1 и V_2 – объем растворов хлорида натрия в спирто-водной смеси, взятых для первой ($V_1 = 3$ мл) и второй ($V_2 = 1$ мл) экстракции; D_2 – оптическая плотность раствора по-

сле второй экстракции; ϵ – коэффициент экстинции. Результаты экспериментов показали, что при первой экстракции экстрагируется свыше 95% ЦПХ, поэтому для образцов серий 1–3 оптические плотности D_2 не определялись.

Для изучения набухания композитов бентонит–ПАА в растворах фурациллина взвешенные образцы серий 1 и 4, массой ~ 0.3 г каждый, помещали в большой избыток соответствующего раствора и оставляли их там на два дня. Затем образцы взвешивали и помещали в растворы с меньшей концентрацией фурациллина. Аналогичным образом изучали набухание композитов в растворе мочевины.

При исследовании электроосмотического транспорта воды в качестве источника постоянного тока использовали прибор для электрофореза ПЭФА-1. Плотность постоянного тока составляла ~ 5 мА/см². Поскольку для гелей с высоким влагосодержанием величина тока была слишком велика, последовательно с образцом в электрическую цепь был включен магазин сопротивлений. Образец помещали вертикально между двумя электродами. Анод изготовили из графита, катод – из свинца. Количество выделившихся из геля молекул воды N в расчете на один перенесенный элементарный заряд рассчитывали по формуле

$$N = [(w_1 - w_2)/(N_A M_w)] / [(t_1 - t_2)(I/F)] \quad (2)$$

Здесь w_1 и w_2 – массы образца в моменты времени t_1 и t_2 соответственно, N_A – число Авогадро, F – число Фарадея, I – сила тока, M_w – молекулярная масса воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Набухание композитов в воде

Известно, что в результате изоморфного замещения глины содержат ионы различных металлов. Некоторые из них могут в принципе препятствовать процессу полимеризации мономеров и образованию полимерного геля. В связи с этим первый результат работы заключался в получении достаточно прочных, упругих композитных гелей бентонит–ПАА.

Результаты исследования набухания полученных композитов суммированы в табл. 2. Видно, что с ростом концентрации шивок в ПАА-геле степень набухания композита уменьшается. После однократной сушки при повторном набухании образцов величина F заметно снижается. При продолжительном пребывании гелей в воде их набухание также уменьшается, причем величина этого эффекта зависит от времени смешения мо-

номеров с суспензией бентонита и от того, были ли озвучены образцы.

Для приготовления композитов использовали достаточно концентрированную суспензию бентонита. В этой области концентраций большую роль играют силы притяжения между ребрами и плоскостями кристаллитов. Суспензия приобретает структуру карточного домика, схематически изображенную на рис. 1б. При механическом перемешивании или обработке ультразвуком происходит разрушение контактов типа край – плоскость, т.е. разрушение структуры карточного домика (рис. 1в) [6–9]. Именно частично разрушенная структура фиксируется при полимеризации и образовании трехмерной полимерной сетки (рис. 1г).

Естественно ожидать, что при сушке геля происходит восстановление контактов между кристаллитами глинистых частиц (рис. 1д). Поэтому при повторном контакте с водой исходная степень набухания не восстанавливается (рис. 1е). Можно также полагать, что при длительном стоянии геля (месяцы) также происходит частичное восстановление контактов между кристаллитами бентонита, вследствие чего набухание гелей уменьшается.

Набухание в водно-солевых растворах

При диссоциации в водной среде поверхностные группы Si–O частиц бентонита приобретают отрицательный заряд, который нейтрализуют подвижные противоионы (катионы натрия). В таком случае можно ожидать, что нейтральный ПАА-гель, содержащий иммобилизованную дисперсию бентонита, будет обладать свойствами полиэлектролитных гелей.

На рис. 2 приведены зависимости степени набухания F от концентрации хлористого натрия для каждого из синтезированных образцов. Степень набухания заметно уменьшается при увеличении концентрации соли в растворе. Этот эффект можно объяснить тем, что частицы бентонита отрицательно заряжены. Противоионы глины создают добавочное осмотическое давление в геле, вызывающее его дополнительное набухание (рис. 1а). При добавлении NaCl осмотическое давление противоионов уменьшается, и набухание геля приближается к набуханию композита с незаряженными частицами. Таким образом, нейтральный ПАА-гель с включенными частицами бентонита приобретает свойства полиэлектролитного геля.

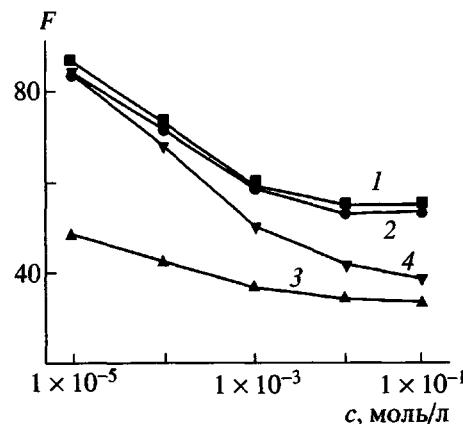


Рис. 2. Зависимость степени набухания F от концентрации хлорида натрия с для композитных гелей ПАА–бентонит. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Взаимодействие композитов с фурациллином и мочевиной

Известно, что бентонит является эффективным абсорбентом многих органических соединений. В данной работе было изучено взаимодействие композитов бентонит–ПАА с органическими соединениями различных типов, веществами, способными образовывать водородные связи, а также углеводородами. В частности, представляла интерес способность композитов взаимодействовать с лекарственными средствами. В качестве такого средства был использован известный антисептический препарат – фурациллин.

На рис. 3 показана зависимость величины F от концентрации фурациллина. Видно, что при увеличении концентрации фурациллина гели заметно набухают. Указанный эффект зависит от предыстории образца. Для образца, полученного при большом времени интеркаляции (24 ч), прирост набухания выражен слабо, а для образца, у которого время интеркаляции было мало (~10 мин), максимальное набухание достигает ~300% от исходного.

Наблюдаемое различие в поведении образцов можно объяснить следующим образом. Очевидно, что при длительном времени интеркаляции значительная часть межламеллярных промежутков заполняется мономером, который после полимеризации не может быть оттуда вытеснен. В то же время при очень малом времени контакта бентонита с мономером, молекулы мономера не успевают дифундировать в пространство между плоскими кристаллитами, поэтому оно остается свободным и доступным для дальнейшей интеркаляции фурациллина.

Возникает вопрос: какова природа сил, вызывающих активную абсорбцию фурациллина бен-

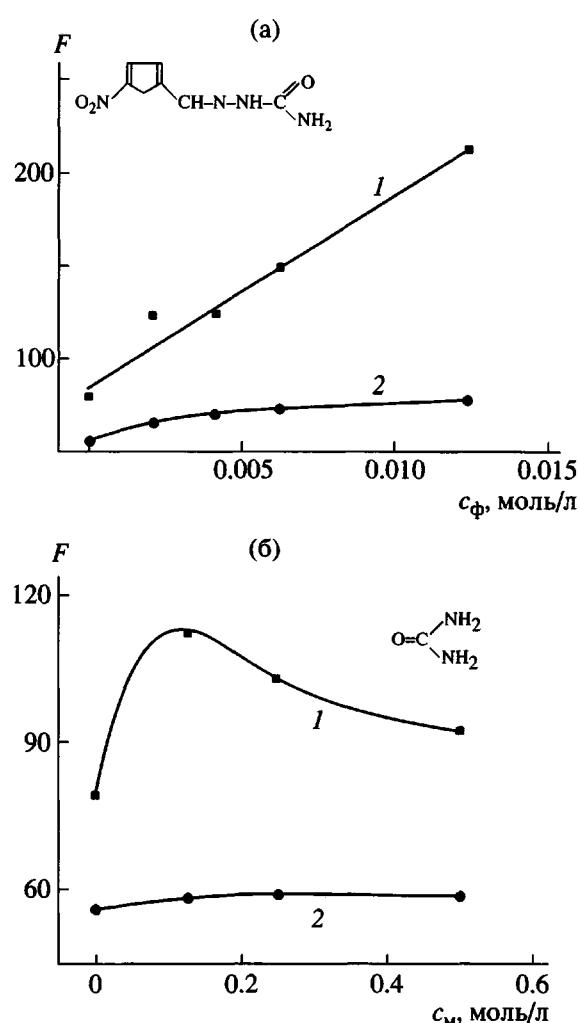


Рис. 3. Зависимость степени набухания F от концентрации фурациллина c_{ϕ} (а) и мочевины c_m (б) для композитных гелей 4 (1) и 1 (2). Показаны также структурные формулы фурациллина (а) и мочевины (б).

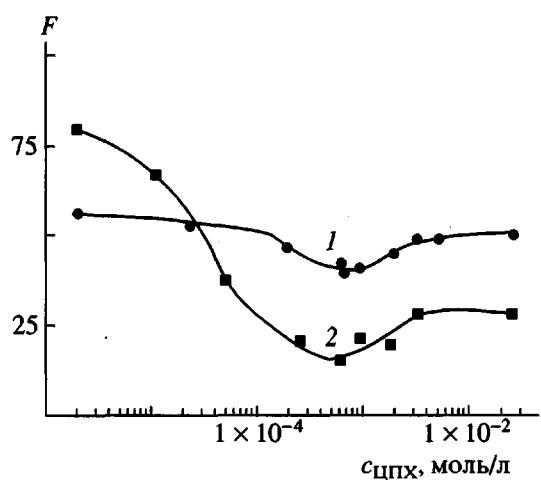


Рис. 4. Зависимость степени набухания F от концентрации ЦПХ c_{CTX} для композитных гелей 1 (1) и 4 (2).

тонитом. Исходя из наличия в молекуле фурациллина групп CO и NH (рис. 3а), можно ожидать его высокую способность к образованию водородных связей. По-видимому, фурациллин разрушает водородные связи между кристаллитами бентонита и внедряется между ними за счет образования новых связей. В таком случае другие соединения, способные к образованию прочных водородных связей, также должны увеличивать степень набухания гелей. Для проверки указанного предположения мы исследовали набухание композитов в растворе мочевины. На рис. 3б представлена зависимость степени набухания композита от концентрации мочевины. Видно, что при повышении концентрации мочевины степень набухания увеличивается. Из сравнения влияния мочевины и фурациллина на набухание композитов можно сделать вывод, что молекулы фурациллина, имеющие большие размеры, вызывают значительно большее набухание композитов.

Нами была также исследована способность композитных гелей взаимодействовать с углеводородами. Исследование набухания композитов в насыщенном водном растворе бензола показало, что последний не оказывает заметного влияния на набухание гелей.

Модификация композитов катионными ПАВ

Экологические проблемы, связанные с загрязнением нефтью и ее продуктами, общеизвестны. Природные минералы, глины представляют собой дешевое сырье для получения абсорбентов углеводородов. Однако при гидрофобизации поверхности бентонита катионными ПАВ происходит коагуляция суспензии глины. Нами была предпринята попытка получения сорбентов углеводородов на основе композитов бентонит-ПАА, модифицированных катионными ПАВ. Детальное исследование взаимодействия полученных композитов с катионным ПАВ было проведено на примере ЦПХ.

На рис. 4 представлена зависимость степени набухания от концентрации ЦПХ. Видно, что при увеличении концентрации ЦПХ величина F проходит через минимум. Снижение параметра F при повышении концентрации ЦПХ можно объяснить тем, что положительно заряженные ионы ПАВ адсорбируются на анионных частицах глины и нейтрализуют их заряд. Вследствие этого падает концентрация подвижных противоионов и набухание гелей уменьшается. Дальнейшее увеличение концентрации ЦПХ приводит к перезарядке гелей. В результате этого в области высо-

ких концентраций ПАВ наблюдается повторное набухание гелей.

На рис. 5 показаны изотермы абсорбции ЦПХ для гелей с разными плотностями сшивания. Каждая изотерма имеет область насыщения при концентрации ПАВ $\sim 10^{-3}$ моль/л. В этой области количество ЦПХ, абсорбированного композитом, несколько превышает количество ионов натрия, содержащегося в глине. Таким образом, из данных по абсорбции можно сделать вывод о том, что в широкой области концентраций ЦПХ абсорбция ПАВ сопровождается перезарядкой поверхности частиц бентонита. При высоких концентрациях ЦПХ количество ионов ПАВ в геле существенно превышает количество способных к обмену ионов натрия, содержащихся в бентоните. Расчеты показывают, что общая концентрация ЦПХ в геле примерно равна сумме концентрации абсорбированного ПАВ (определенной из области насыщения на изотерме) и наружной концентрации. Таким образом, ионы ПАВ в геле, по-видимому, можно подразделить на связанные с бентонитом и несвязанные. При больших концентрациях ПАВ концентрации несвязанных ионов в геле и в растворе примерно одинаковы.

Для прямого доказательства наличия связанных с бентонитом ионов ЦПХ и перезарядки поверхности частиц глины был изучен электроосмотический транспорт воды в исходных гелях и в гелях, модифицированных ПАВ. Известно, что при электроосмотическом транспорте воды в заряженных гелях каждый из подвижных ионов, двигающихся в электрическом поле, может переносить большое (до 1000 молекул и выше) количество воды [10].

На рис. 6 приведена схема электроосмотического транспорта воды в изучаемых композитах. Здесь композит представлен в виде капилляра, стенками которого являются частицы бентонита. Под действием электрического поля ионы натрия двигаются от анода к катоду. При этом из геля выделяется определенное количество воды. Измерения показывают, что для гелей серии 4 количество молекул воды, переносимых одним элементарным зарядом, равно 350. Очевидно, что это число значительно больше количества молекул воды, входящих в гидратную оболочку иона натрия. Следовательно, оно обусловлено электроосмотическим транспортом воды. При модификации композита катионным ПАВ происходит инверсия направления движения воды в геле, вода начинает выделяться в прианодном пространстве. Как показали измерения, число молекул воды, переносимых одним зарядом, в этом случае приближается к 40. Таким образом, действительно,

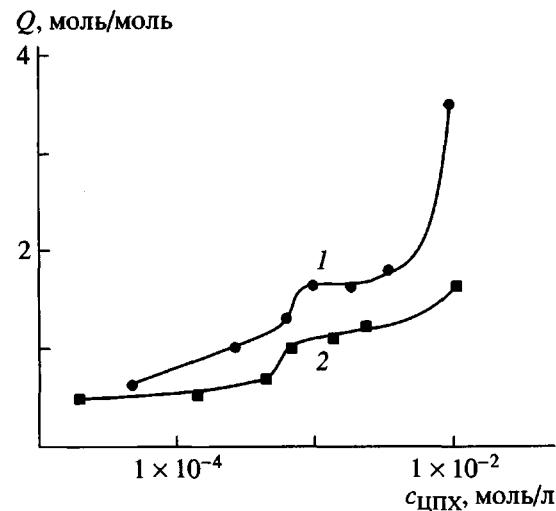


Рис. 5. Зависимость отношения Q числа катионов ЦПХ в геле к числу ионов натрия, содержащихся в бентоните, от концентрации ЦПХ для композитных гелей 4 (1) и 3 (2).

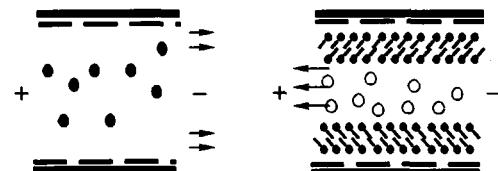


Рис. 6. Схема электроосмотического транспорта воды в композитах до и после их модификации ЦПХ. Пояснения в тексте.

при достаточно высоком содержании ЦПХ в системе, начиная с определенной концентрации, происходит перезарядка частиц бентонита в композите и направление электроосмотического транспорта меняется на противоположное.

Рассмотрим, почему количество воды N_1 , переносимое в первом случае, существенно выше, чем количество воды N_2 , переносимое во втором. Известно, что величина N увеличивается с эффективным размером пор гелей, т.е. с его степенью набухания [10]. Как было показано выше, добавление ЦПХ вызывает сильное сжатие гелей. Таким образом, уменьшение степени набухания композита при взаимодействии с ЦПХ приводит к тому, что величина N становится существенно ниже.

Абсорбция бензола композитами, модифицированными катионными ПАВ

В качестве ПАВ для гидрофобизации поверхности частиц бентонита в гелях использовали

ЦПХ, а также алкилтриметиламмоний бромиды с различной длиной углеводородного заместителя. Модификацию проводили путем выдерживания композитных гелей в растворах ПАВ с концентрацией 0.01 моль/л в течение 2 недель. После этого гели взвешивали, сушили и помещали в бензол. Количество бензола, абсорбированного композитом, составило 0.53, 0.78, 1.36 и 2.91 г/г соответственно для гексадецилтриметиламмоний бромида, тетрадецилтриметиламмоний бромида, додецилтриметиламмоний бромида и ЦПХ. Отсюда следует, что после модификации катионными ПАВ все композиты приобретают способность поглощать значительное количество бензола. При этом природа ПАВ оказывает заметное влияние на поглощение бензола.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность получения эффективных абсорбентов углеводородов на основе композитов бентонит–ПАА, модифицированных катионными ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao D. // Preparation and Property Improvements of a Superabsorbent Polymer Composite / Ed. by Alberta Research Council. Edmonton, Canada, 1992. Ch. 1.
2. Gao D., Heimann R.B. // Polym. Gels and Networks 1993. V. 1. P. 225.
3. Churochkina N.A., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R. // Polym. Gels and Networks. 1998. V. 6. P. 205.
4. Starodoubtsev S.G., Churochkina N.A., Khokhlov A.R. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 1529.
5. Starodoubtsev S.G., Churochkina N.A., Khokhlov A.R. // Macromol. Symp. 1999. V. 146. P. 193.
6. Грим Р.Е. Минералогия глин. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
7. Hoffman U. // Angew. Chem. Int. Ed. 1968. V. 7. № 9. P. 234.
8. Theng B.K.G. // Formation and Properties of Clay – Polymer Complexes. / Ed. by Theng B.K.G. Amsterdam: Elsevier, 1979. Ch. 1.
9. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наукова думка, 1966.
10. Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Makhaeva E.E. // Polym. Bull. 1991. V. 25. P. 373.

Synthesis, Swelling, and Adsorption Properties of Composites Based on Poly(acrylamide) Gel and Sodium Bentonite

O. V. Evsikova, S. G. Starodoubtsev, and A. R. Khokhlov

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 1199926 Russia*

Abstract—Composite gels based on poly(acrylamide) and sodium bentonite were synthesized. It was shown that the polyelectrolyte properties exhibited by the gels are due to the incorporation of negatively charged clay particles. In the presence of urea and furacillin, the composites swell strongly, which is due to their filling with clay. Modification of the composites with cationic surfactants can lead to changing the sign of the charge on the surface of bentonite particles. Surfactant-modified composites are efficient absorbents of hydrocarbons. The properties of the composites depend substantially on their preparation conditions and crosslinking density.