

УДК 544.72:547-304.2

І.В. Пилипенко, О.Л. Маковецький, Б.Ю. Корнілович

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ДИСПЕРСІЯХ МОНТМОРИЛОНІТУ ЗА НАЯВНОСТІ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ

The aim is to study the influence of cationic surfactants – quaternary ammonium salts – for structure formation in montmorillonite suspensions by studying the rheological and colloidal-chemical properties of such systems. Relying on x-ray diffraction analysis we identify surfactant molecules close to a parallel position relative to the basal surface of mineral with the interlayer space of 1.6 nm. By using rheometry we obtain flow curves and corresponding values of boundary shear stress for dispersions of montmorillonite in the presence of cationic surfactants. We show the extreme character changes of rheological characteristics of montmorillonite dispersions depending on the concentration of surfactant. Highs in the curves of boundary shear stress on the concentration of surfactant correspond to formation of a continuous mesh between particles with “edge–face” orientation. We demonstrate that the use of cationic surfactants changes the shear stress to maximum (15 Pa) in the concentration of surfactant 1 mmol/dm³, and gradually decreases to almost zero with a further increase surfactant content. These results lay foundation for determining the optimal parameters of porous heterostructures synthesis and regulation of their properties by changing the hydrophilic-hydrophobic balance of source systems.

Вступ

Характерною особливістю шаруватих силікатів є наявність у них високорозвиненої поверхні, що містить велику кількість реакційноздатних центрів з високою сорбційною та каталітичною активністю. Це зумовлює широке використання цих мінералів у сучасній хімічній технології при виготовленні сорбентів, каталізаторів, фарб тощо [1, 2]. Для покращення поверхневих властивостей глинистих мінералів застосовують різноманітні реагенти-модифікатори, в тому числі й катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР), які дають можливість у широкому діапазоні змінювати гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні [3].

Одним із нових напрямів у застосуванні шаруватих силікатів є золь-гель синтез на їх основі високопористих сорбційних матеріалів з упорядкованою структурою. Як відомо, важливою особливістю глинистих мінералів групи монтморилоніту є те, що їх структура не жорстка і здатна до набухання. Тому існує можливість використання їх силікатних пакетів як прекурсорів для одержання високопорядкованих пористих матеріалів. Як реагенти, що здатні розсунути структурні пакети і після висушування зафіксувати розширений міжшаровий простір, були запропоновані катіонні ПАР. Великі органічні катіони ПАР заміщують у міжшаровому просторі глини менші за розміром обмінні неорганічні катіони, що полегшує проникнення інших реагентів золь-гель синтезу, наприклад молекул тетраетоксисилану, в міжшарові проміжки мінералу внаслідок збіль-

шення відстані між сусідніми пакетами і часткової гідрофобізації внутрішньої поверхні. Подальший гідроліз алкоксисиланів зумовлює формування кремнеземистих стовпчиків, які фіксують високопористу структуру монтморилоніту при подальшій термічній обробці [4, 5].

Розв'язання проблеми одержання високопористих силікатних сорбційних матеріалів з упорядкованою структурою стримується складністю контролю процесів структуроутворення при золь-гель синтезі [6]. Одним із небагатьох методів, що можуть бути застосовані з цією метою, є реологічні методи, використання яких для дослідження процесів структуроутворення в таких системах мало дотепер обмежений характер. Тому вивчення структуроутворення в концентрованих дисперсіях монтморилоніту за наявності катіонних ПАР на перших стадіях золь-гель процесу є, безперечно, актуальним.

Постановка задачі

Метою роботи є дослідження впливу катіонних ПАР – четвертинних солей амонію – на структуроутворення в суспензіях монтморилоніту шляхом вивчення реологічних і колоїдно-хімічних властивостей таких систем.

Матеріали і методи дослідження

Як об'єкт дослідження був взятий природний силікат з шаруватою структурою – монтморилоніт Черкаського родовища (Україна), який має катіонну обмінну ємність 0,71 ммоль/г та загальну структурну формулу

$(\text{Ca}_{0,12}\text{Na}_{0,33}\text{K}_{0,03})_{0,18}(\text{Al}_{1,39}\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}_{0,44}^{3+})_{1,96}[(\text{Si}_{3,88}\text{Al}_{0,12})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ [7]. Природний мінерал очищали від кварцу та частково від органічних домішок седиментаційним методом. Очищений монтморилоніт переводили в Na-форму обробкою 1 М розчином хлориду натрію протягом кількох діб. Отриманий мінерал відмивали від залишків хлориду натрію, висушували при 105 °С, подрібнювали і відбирали фракцію 0,1–0,3 мм.

Рентгенографічні дослідження вихідного і модифікованих зразків монтморилоніту проводили на орієнтованих препаратах за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в діапазоні 2–60° (2 θ) із використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

Для модифікування поверхні монтморилоніту були взяті солі чотиризаміщеного амонію – тетраметиламоній хлорид $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$, Merck (C1), додецилтриметиламоній бромід $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Merck (C12), та гексадецилтриметиламоній бромід $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Sigma-Aldrich (C16).

Вміст ПАР, необхідної для модифікування, брали в інтервалі 0,03–7,5 ммоль/дм³. Для приготування модифікованих зразків попередньо оброблену на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т упродовж 3 хв суспензію Na-монтморилоніту змішували з аліквотою відповідного розчину ПАР. Отриману суспензію з масовою часткою монтморилоніту 3 % перемішували на магнітній мішалці впродовж 60 хв. Для визна-

чення висоти осаду суспензії монтморилоніту за наявності ПАР зразки готували за аналогічною методикою, але з масовою концентрацією мінералу 1 %. Висоту осаду визначали за допомогою мірних циліндрів після відстоювання суспензії протягом 24 год.

Реологічні властивості дисперсій вивчали з допомогою ротаційного віскозиметра “Rheotest-2” (Німеччина) з термостатуванням зразка при 25 °С. Для описання реологічної поведінки дисперсій монтморилоніту використовували модель Бінгама–Шведова, яка розглядає деформаційний процес як наслідок деформацій у двох паралельно з’єднаних модельних елементах: в’язкого ньютонівського та кулонівського сухого тертя, що дає змогу характеризувати коллоїдні структури глинистих мінералів. Рівняння Бінгама–Шведова має вигляд [8]

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot D,$$

де D – швидкість деформації; τ і τ_0 – напруження та граничне напруження зсуву відповідно; η – пластична в’язкість.

Результати і їх обговорення

Дифрактограми очищених природних зразків мінералу свідчать про їх практичну мономінеральність і наявність у них тільки незначних домішок кварцу. Як видно з рис. 1, вихідний Na-монтморилоніт має чіткий рефлекс із відповідним значенням міжшарової відстані 1,234 нм,

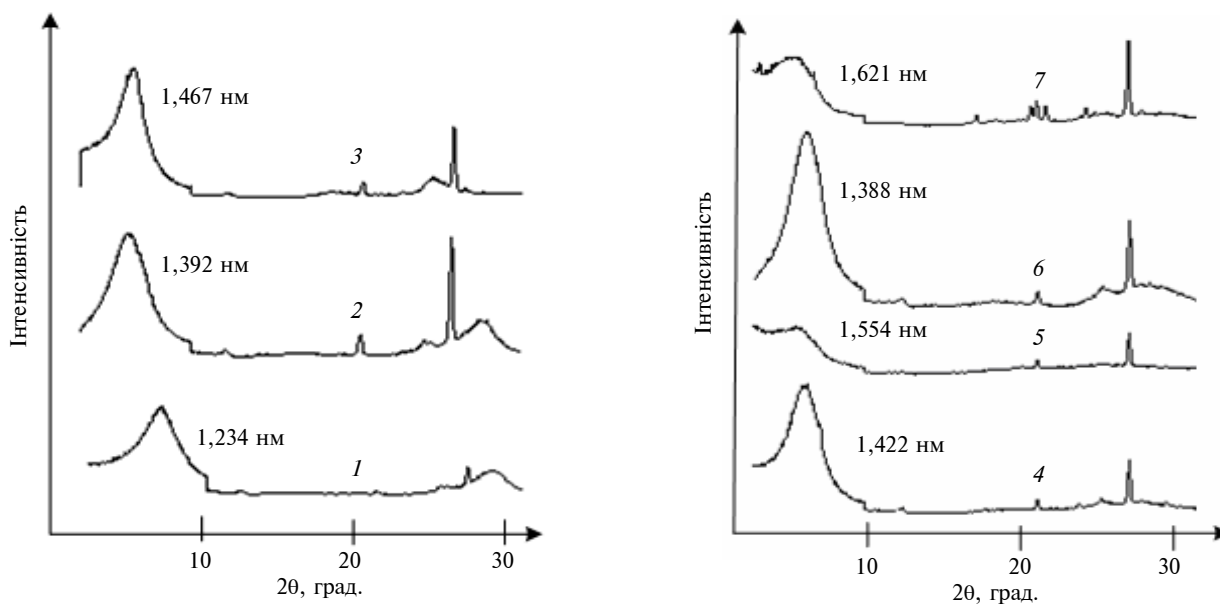


Рис. 1. Дифрактограми зразків монтморилоніту: 1 – вихідний Na-монтморилоніт; 2 – 1,1 ммоль/дм³ C1; 3 – 7,5 ммоль/дм³ C1; 4 – 1,1 ммоль/дм³ C12; 5 – 7,5 ммоль/дм³ C12; 6 – 1,1 ммоль/дм³ C16; 7 – 7,5 ммоль/дм³ C16

що характерно для повітряно-сухого зразка мінералу [9].

Адсорбція ПАР на поверхні глинистого мінералу відбувається завдяки електростатичній взаємодії полярних груп молекул ПАР і активних центрів поверхні мінералу. Кількість ПАР, що може адсорбуватись на глинистому мінералі, залежить від густини розподілу таких іонообмінних центрів, геометрії поверхні, ємності обміну мінералу та типу ПАР. Характер такої взаємодії має істотно залежати не тільки від типу функціональної групи ПАР, а й від довжини їх вуглеводневого ланцюжка.

Так, дифрактограми зразків, що модифіковані ПАР з невеликими вуглеводневими ланцюжками (концентрації ПАР 1,1 і 7,5 ммоль/дм³), вказують на незначне збільшення міжшарового простору монтморилоніту відносно природних зразків за рахунок проникнення в нього молекул ПАР. Базальний рефлекс модифікованого С1 мінералу при цьому становить 1,467 нм. Для зразка, модифікованого С12 (концентрація ПАР 7,5 ммоль/дм³), міжшаровий простір становить 1,554 нм. Для мінералу, модифікованого з використанням С16, міжшаровий простір збільшується до 1,621 нм, проте рефлекс на дифрактограмах менш виражений, оскільки має місце нерегулярне заповнення міжшарового простору мінералу. Значення міжшарового простору всіх зразків вказують на близьку до паралельної орієнтацію молекул ПАР відносно базальних поверхонь частинок мінералу [10].

Монтморилоніт у водному середовищі утворює стійкі колоїдні системи, що значною мірою зумовлено взаємодією частинок мінералу. Тип взаємодії залежить від концентрації суспензії, наявності електролітів, рН, температури та інших факторів. Проте основним фактором, що визначає характер процесів структуроутворення в дисперсіях глинистих мінералів, є кардинальні відмінності в хімії поверхні базальних і бічних граней їх частинок. Для дисперсій монтморилоніту характерна структура, в якій негативно заряджені базальні поверхні частинок взаємодіють з позитивно зарядженими бічними гранями інших частинок [11, 12].

При введенні модифікатора С1 в усьому діапазоні вивчених концентрацій не спостерігаються втрата агрегативної стійкості і, відповідно, утворення осаду (рис. 2). В той же час при збільшенні довжини гідрофобного ланцюжка в молекулах ПАР С12 і С16 зафіксовано утворення осаду вже при 1,5 і 0,75 ммоль/дм³ відповідно. Це пов'язано з поступовою ліофобіза-

цією поверхні частинок і, як наслідок, зменшенням термодинамічної стійкості колоїдної системи з полярним рідким середовищем [13, 14].

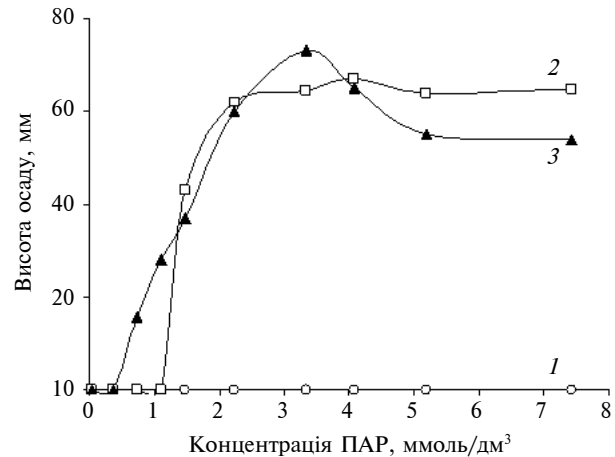


Рис. 2. Залежність висоти осаду в дисперсіях монтморилоніту від вмісту ПАР: 1 – С1, 2 – С12, 3 – С16

Як видно з експериментальних даних (рис. 3), спостерігається значний вплив ПАР на реологічні властивості дисперсії. Криві течії мають типовий для суспензій монтморилоніту вигляд з чітко вираженими петлями гістерезису, який вказує на формування тиксотропних структур. Площа гістерезису та напруження зсуву поступово зростають зі збільшенням вмісту ПАР у системі до 1,1 ммоль/дм³, а потім зменшуються і досягають практично нульових значень при концентрації ПАР 5,2 ммоль/дм³.

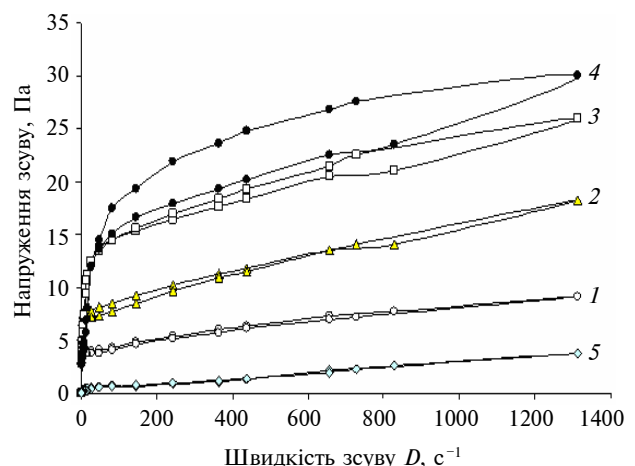


Рис. 3. Криві течії 3%-ної суспензії монтморилоніту з різним вмістом С12: 1 – без ПАР, 2 – 0,37 ммоль/дм³, 3 – 0,75 ммоль/дм³, 4 – 1,1 ммоль/дм³, 5 – 5,2 ммоль/дм³

Таким чином, початкова система є псевдопластичною неньютонівською рідиною, але

при концентрації ПАР більше 5 ммоль/дм³ така система перетворюється на ньютонівську. При збільшенні концентрації ПАР має місце руйнування рихлої безперервної структурної сітки, система втрачає агрегативну стійкість, що призводить до утворення щільного осаду [15].

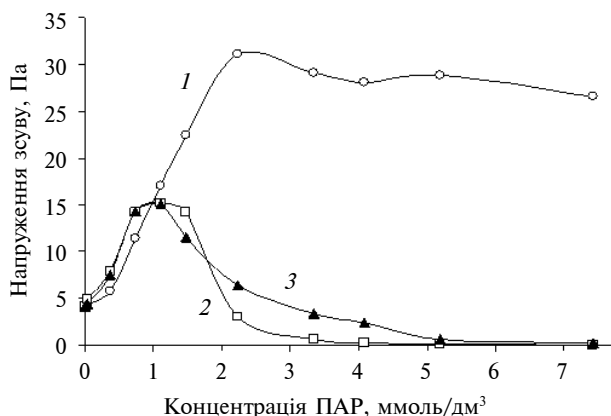


Рис. 4. Залежність граничного напруження зсуву дисперсій монтморилоніту від вмісту ПАР: 1 – C1, 2 – C12, 3 – C16

На основі аналізу кривих течій, що побудовані в широкому діапазоні концентрацій ПАР, були визначені величини граничних напружень зсуву для цих систем. З рис. 4 видно, що граничне напруження зсуву також залежить від типу ПАР та її концентрації. При використанні ПАР C12 і C16 граничне напруження зсуву має чітко виражений максимум (15 Па) в області концентрації ПАР 1 ммоль/дм³ та поступово зменшується майже до нульового значення при подальшому збільшенні вмісту ПАР.

Таке збільшення міцності структури в діапазоні від 0 до 1 ммоль/дм³ відбувається завдяки гідрофобній взаємодії алкільних частин іонів ПАР, які адсорбовані на різних частинках монтморилоніту. В разі модифікування тетраметиламоній хлоридом (C1) залежність граничного напруження зсуву від концентрації є менш вираженою. У цьому випадку відсутність великих вуглеводневих ланцюжків у молекулі модифікатора зумовлює істотну гідрофобну взаємодію між частинками модифікованого мінералу без утворення щільних агрегатів [16].

Висновки

На основі вивчення процесів структуроутворення в дисперсіях монтморилоніту встановлено екстремальний характер залежності структурно-механічних характеристик від концентрації катіонних ПАР. Максимуми на кривих залежності граничного напруження зсуву від концентрації ПАР відповідають формуванню безперервної сітки між частинками типу “ребро–грань”. Отримані результати є основою при визначенні оптимальних параметрів синтезу поруватих гетероструктур та регулювання їх властивостей зміною гідрофільно-гідрофобного балансу вихідних систем.

У подальшому планується провести гранулювання одержаних матеріалів з допомогою водорозчинних полімерів і дослідити їх адсорбційні властивості відносно видалення неорганічних токсикантів і барвників з водного середовища.

1. *L. Betega de Paiva et al.*, “Organoclays: Properties, preparation and applications”, *Appl. Clay Sci.*, no. 42, pp. 8–24, 2008.
2. *M.S. Auerbach*, *Handbook of layered materials*. UK, London: CRC Press, 2004, 646 p.
3. *G. KICKELBICK*, *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, 498 p.
4. *A. Galarneau et al.*, “Porous clay heterostructures (PCH) as acid catalysts”, *Chem. Com.*, no. 17, pp. 1661–1662, 1997.
5. *H.Y. Zhu et al.*, “Molecular engineered porous clays using surfactants”, *Appl. Clay Sci.*, no. 20, pp. 165–175, 2002.
6. *Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.* Золь-гель технології. Нанодисперсний кремнезем. – М.: БИНОМ. Лабораторія знань, 2012. – 328 с.
7. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбція на глинистих мінералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
8. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. – М.: Колос, 2003. – 312 с.
9. *G.W. Brindley and G. Brown*, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. UK, London: Mineral. Soc., 1980, 496 p.
10. *Zhu Jianxi et al.*, “Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites”, *Chinese Sci. Bull.*, no. 4, pp. 368–372, 2003.
11. *E. Tombácz and M. Szekeres*, “Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite”, *Appl. Clay Sci.*, no. 34, pp. 105–124, 2006.
12. *P.F. Luckham and S. Rossi*, “The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 82, pp. 43–92, 1999.

13. *M. Janek and G. Lagaly*, "Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study", *Colloid Polym. Sci.*, vol. 281, pp. 293–301, 2003.
14. *D. Penner and G. Lagaly*, "Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions", *Clays and Clay Minerals*, vol. 48, pp. 246–255, 2000.
15. *A. Gürses et al.*, "Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface", *Desalination*, vol. 264, pp. 165–172, 2010.
16. *B. Rózycka-Roszak et al.*, "Hydration of alkylammonium salt micelles - influence of bromide and chloride counterions", *Z. Naturforsch C*, no. 55, pp. 1–7, 2000.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
7 березня 2013 року