

УДК 544.77

Булавін Л. А.¹, д.ф.м.н., проф.
Савенко В.С.¹, аспірант
Лебовка М.І.², д.ф.м.н., проф.

Фазові переходи у воді, наповненій нанодисками

Суспензія лапоніту у воді є прикладом моделі для вивчення фазових переходів і процесів гелеутворення в системі дископодібних наночастинок. Крім того, є цікавим об'єктом дослідження, з огляду на їх широке практичне застосування. Нанодиски лапоніту реалізуються у воді як плямисті колоїди, які породжують велике різноманіття фаз (двофазні гель, «рівноважний гель», вігнерівське скло, нематичний гель). Вказані фази визначаються анізотропією форми частинок і нерівномірним розподілом заряду на їх поверхні. Стаття присвячена огляду фазової поведінки систем вода-лапоніт.

Ключові слова: лапоніт, водні суспензії, гель, золь

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: savenkovolod@mail.ru

²Інститут біоколоїдної хімії імені Ф.Д. Овчарова, НАН України, пр-т. Вернадського, 42, 03142, м. Київ e-mail: lebovka@gmail.com

L.A. Bulavin¹, Dr. Sci
V.S. Savenko¹, PhD stud.
M.I. Lebovka², Dr. Sci.

Phase transitions in water filled by nanodisks

Suspensions of Laponite in water represent an example of model for studies of phase transitions in the system of disk-like particles. These suspensions are also interesting due to their practical applications. Nanodisks of Laponite are realized in water as patchy colloids and they generate a large variety of phases (two-phase gel, "equilibrium" gel, Wigner glass and nematic gel). These phases are controlled by the particle shape anisotropy and the heterogeneous distribution of charge on their surface. Article gives a brief overview of the phase behavior in water-Laponite systems.

Key words: Laponite, aqueous suspensions, gel, sol

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: savenkovolod@mail.ru

²Institute of Biocolloidal Chemistry named after F.D. Ovcharenko, NAS of Ukraine, 42, blvr. Vernadskogo, Kyiv 03142, e-mail: lebovka@gmail.com

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

Останнім часом велику увагу привертають нові типи матеріалів на основі наночастинок з неоднорідною структурою поверхні (плямистою поверхнею), або великим ступенем анізотропії форми. Регулювання структури поверхні так званих плямистих частинок дозволяє отримувати м'які само-асоційовані матеріали з великою різноманітністю впорядкованих і неупорядкованих фаз та досить дивною фазовою і

реологічною поведінкою, що мають перспективи технологічного застосування. Для частинок з великим ступенем анізотропії форми прояв вказаних властивостей може спостерігатися вже при дуже малих степенях наповнення ($C_w < 0.1\%$), що дозволило ввести концепцію порожніх рідин та рівноважних гелів [1]. Дана робота присвячена аналізу поведінки водних суспензій дископодібних наночастинок лапоніту, які характеризуються неоднорідністю розподілу заряду та високий ступінь анізотропії форми. В статті представлена інформація про особливості

структури лапоніт і її водних суспензій. Проаналізовано вплив рН суспензії і іонної сили на седиментаційну стабільність і процеси старіння суспензій. Описуються особливості фазової діаграма водних суспензій Лапоніту, що була отримана при використанні низки різноманітних експериментальних методик, в т.ч., статичного та динамічного розсіяння світла, малокутового рентгенівського та нейтронного розсіяння а також реологічних досліджень.

Нанодиски Лапоніту

Лапоніт RD (далі по тексту лапоніт) є синтетичною глиною, що належить до групи смектитів з симетрією 2:1 і є аналогом природного гекториту. На відміну від останнього, лапоніт практично не має домішок і його частинки мають більш однорідний склад і розміри. Молекулярна формула лапоніту наступна $\text{Na}_{+0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]_{-0.7}$. Нанодиски лапоніту складаються з октаедрального шару, що оточений двома силікатними тетрадральними шарами. Вони відповідно мають товщину ≈ 1 нм і діаметр 25 ± 5 нм. Вказані диски разом з протиіонами Na^+ з'єднуються у стеки (рис. 1) за допомогою електростатичного притягання.

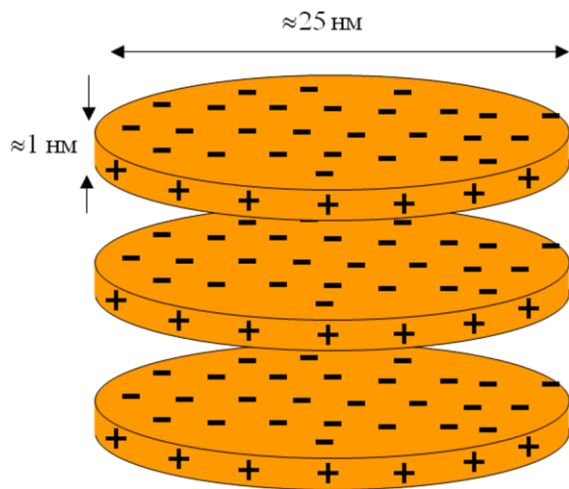


Рис. 1. Стек з нанодисків Лапоніту.

В повітряно-сухому стані лапоніт RD є білим порошком. Температура його плавлення - 900°C , питома поверхня складає $390 \text{ м}^2/\text{г}$, об'ємна густина порошку має значення близько $1 \text{ г}/\text{см}^3$, а густина самих частинок лапоніту складає $2.53 \text{ г}/\text{см}^3$ [2].

Лапоніт має широке практичне застосування як реологічний модифікатор, адже він може змінювати в'язкість водомістких систем на 3÷5 порядків в залежності від концентрації лапоніту (рис. 2).

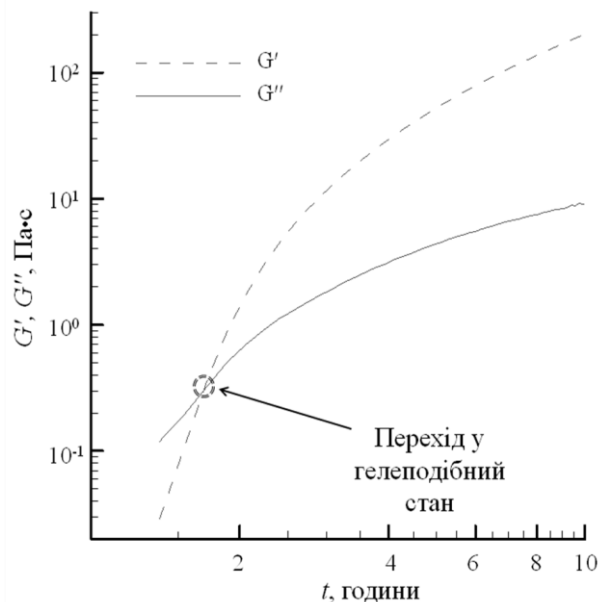


Рис. 2. Залежності модуля пружності G' та модуля втрат G'' від часу старіння для 2.5%-ї суспензії Лапоніту.

Лапоніт використовується при виготовленні виробів побутової хімії і косметичних засобів, як плівкоутворюючий агент для виробництва електропровідних, антистатичних та захисних покриттів та в багатьох інших сферах. Він має високу хімічну чистоту. Ця особливість є важливою для застосування лапоніту у виробництві персональних засобів гігієни. Крім того, лапоніт є нетоксичним і не піддається дії високих температур, не містить важких металів і є екологічно інертним, тому він є безпечним для навколишнього середовища.

Водні суспензії лапоніту, їх приготування і стабільність

У воді стеки розщеплюються (ексфоліюються) на окремі частинки, основна поверхня яких заряджена негативно, а на ободку утворюється слабкий позитивний заряд. Наприклад, при рН=10 сумарний негативний заряд на основній поверхні

диску Лапоніту складає ≈ 700 елементарних зарядів, що приблизно в 10 разів перевищує позитивний заряд на ободку. Негативний заряд виникає внаслідок заміщення деяких іонів магнію з октаедрального шару іонами літію. Внаслідок сильної конденсації протиіонів натрію приблизно 50% з них знаходяться поблизу поверхні наночастинок лапоніту. Таким чином, в водній суспензії лапоніту реалізується висока анізотропія зарядових взаємодій між нанодисками і ця система класифікується як плямистий колоїд [3]. В попередніх дослідженнях в більшості випадків концентрація лапоніту C_w в водних суспензіях змінювалася в діапазоні (0.01÷3.5)%. Процес ексфоціації можна значно прискорити, застосувавши ультразвуковий диспергатор чи магнітну мішалку. При більш високих концентраціях лапоніту важко приготувати просторово однорідну суспензію і спостерігається неповне розчеплення стеків. Спеціальні дослідження сконцентрованих суспензій, які були отримані видаленням води (шляхом фільтрації) з розбавлених суспензій показали, що при певній критичній концентрації спостерігається перехід системи в нематичну фазу Онзагера [4].

Важливою проблемою є стабільність частинок лапоніту в водній суспензії. При довгому зберіганні зразків водних суспензій лапоніту. Відразу після виготовлення рівень рН у водних суспензіях Лапоніту в широкому діапазоні концентрацій $C_w = (0.5 \div 3.5)\%$ має практично сталі значення $\text{pH} \approx 10$ (рис. 3). Саме при такому рН значення позитивного заряду, що несе кожна частинка лапоніту, складає приблизно 10% від його негативного заряду. Разом з тим при відносно малих рН (< 8.5) лапоніт може реагувати з іонами H^+ , які розчиняють структуру мінералу і призводять до виділення іонів Mg^{2+} та інших моновалентних іонів. Швидкість цієї реакції зменшується з збільшенням рН і стає практично нульовою при $\text{pH} > 8.5$. При тривалому зберіганні водних суспензій лапоніту рівень рН в них поступово знижується за рахунок вуглецевої кислоти, що виникає шляхом розчинення CO_2 з повітря. Тому, для уникнення руйнування величина рН, як правило, підтримується на початковому рівні. Для цього зразки зберігаються в герметичних контейнерах [5], [6]. Для уникнення розбіжностей, які можуть виникнути в результаті використання різних способів

приготування зразків бажано використовувати стандартизовану методику виготовлення суспензій [7].

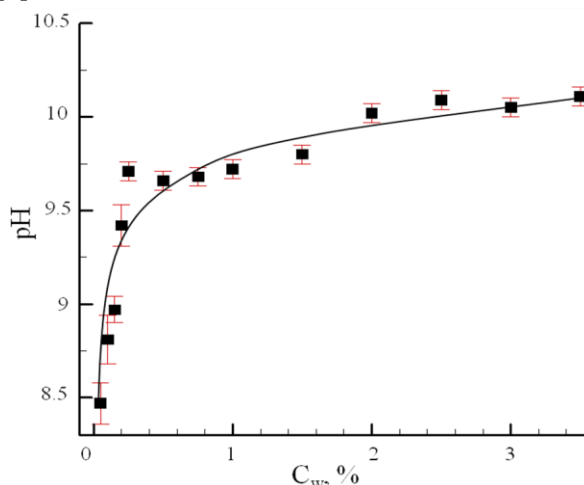


Рис. 3. Залежність рівня рН від вагової концентрації Лапоніту у воді.

Ця методика включає в себе використання дистильованої води заданої електропровідності, врахування маси абсорбованої вологи в порошок лапоніту (чи його попереднє просушування), застосування визначеної методики диспергації, а також процедури фільтрування суспензії для видалення невеликої кількості стеків, що не диспергувалися [8]. За нашими розрахунками, їх частка становить лише (1.5÷2)% від всієї маси лапоніту в суспензії.

Концентраційна фазова діаграма

На фазовій діаграмі відображається стан суспензії в залежності від концентрації нанопластинок C_w і концентрації солі C_s (іонної сили). Вивченню фазової діаграми системи вода-лапоніт присвячена низка публікацій [7].

Найпростішою є фазова діаграма суспензії вода - лапоніт без домішок солі, тобто при використанні дистильованої води. В даному випадку значення іонної сили має значення близько $C_s = 10^{-4}$ М і воно відмінне від нуля завдяки наявності вільних протиіонів Na^+ , що вимиваються з стеків Лапоніту. Незважаючи на уявну простоту цієї системи, її фазова діаграма в області концентрацій $C_w = (0 \div 3)\%$ викликала найбільше суперечок. На даний час виділено чотири різних області в залежності від концентрації Лапоніту C_w (% , мас.) [7] (рис. 4):

- $C_w < 1\%$, двофазний гель. Спостерігається дуже повільне розділення суспензії на фази фракції з різною концентрацією нанодисків.
- $1.0\% < C_w < 2.0\%$, «рівноважний» гель з структурою типу карткового будиночка. Виникає внаслідок анізотропії електростатичного притягання між нанодисками.
- $2.0\% < C_w < 3.0\%$, вігнерівське (Wigner) або репульсивне скло. Виникає внаслідок відштовхування між частинками.
- $C_w > 3\%$, нематична фаза Онзагера.

Цікавими є дані досліджень для досить низьких концентрацій лапоніту, $C_w = 0.1 \div 1.2\%$ [9]. Зокрема було показано, що при $C_w < 1\%$ гелеподібний стан не є рівноважним, і з часом система розділяється на 2 фази: верхню прозору та нижню мутну. Виявилось, що верхня фаза є збідненою, нижня є збагаченою лапонітом. При малих концентраціях C_w процес фазового розділення може займати значний час (роки). Це фазовий перехід першого роду, і об'єм фази, збагаченої лапонітом зростає пропорційно його концентрації в системі [3]. При $C_w \geq 1\%$ вказана фаза займає весь об'єм. Вона була названа «рівноважним» гелем [1]. Враховуючи її надзвичайно стабільну структуру, що зберігалася незмінною на протязі понад 7 років [10]. Відзначимо, що при $C_w > 3\%$ в нематичному стані реалізується переважаюча орієнтація частинок (фаза Онзагера), наявність якої була підтверджена різними дослідниками [4], [5], [10–12].

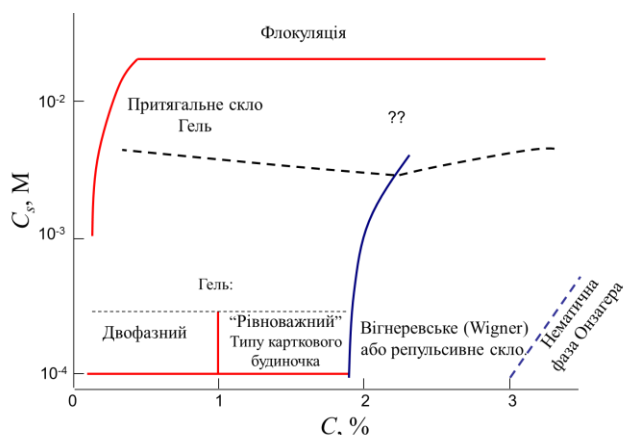


Рис. 4. Фазова діаграма суспензії вода - Лапоніт в координатах концентрації солі C_s (М) концентрація нанодисків C_w [7].

Зростання концентрації солі C_s спричиняє прискорення процесів агрегації та при іонній силі, що вища за певну критичну, відбувається флокуляція з утворенням щільних агрегатів. Ці агрегати з часом осідають, якщо цей процес не стримується переходом в гелеподібний стан. Ефект додавання солі можна пояснити зменшенням дебаївського радіусу, що в свою чергу призводить до послаблення електростатичного відштовхування між частинками лапоніту і зростанні ролі ван-дер-вальсівських взаємодій.

Перша спроба систематично дослідити фазову діаграму в координатах C_s і C_w належить авторам [13]. Виявлено фази ізотропної рідини, ізотропного гелю, нематичного гелю і флокульований стан при $C_s > 2\text{mM}$. Область концентрацій Лапоніту (2÷3)% автори віднести до ізотропного гелю, оскільки він утворювався через декілька годин після повної диспергації Лапоніту у водному середовищі.

Подалі було виявлено, що фазові діаграм, які запропоновані в [13], були не зовсім точними, оскільки досліджувані системи не знаходилися в стані рівноваги і не враховувався процес старіння зразків. Так, висновок про наявність ізотропного золю в області концентрацій Лапоніту до 2% при $C_s = 10^{-4}$ М не відповідає сучасним уявленням. Зокрема, результати досліджень систем з низьким вмістом частинок лапоніту при різних значеннях іонної сили виявили наявність золь-гель переходу через деякий час, що є доказом нерівноважності даних систем [14–17]. Багато суперечок викладає також фізична природа гелеподібних станів (рис.4). Різні дослідники використовуючи такі методи, як малокутове розсіяння рентгенівського випромінювання та динамічного розсіяння світла, отримували докази, як наявності гелю так і наявності скла в області концентрацій Лапоніту від 1% до 3%. На даний час встановлено, що в залежності від концентрації Лапоніту C_w та доданої солі C_s система може перебувати в двох різних гелеподібних станах [15], [18], [19]. Концентрація Лапоніту, що є граничною між цими двома станами приблизно дорівнює 2%. При цьому в залежності від концентрації нанодисків реалізуються різні неергодичні стани, які проявляються до концентрації солі $C_s < 2\text{mM}$. Ці неергодичні стани є метастабільними зафіксованими станами з яких система не може

перейти до рівноважної конфігурації (тобто упорядкованого стану). При більш високих концентраціях солі ($C_s > 3 \text{ mM}$) детальні дослідження проведені лише для досить малих концентрацій нанодисків, які свідчать про існування притягального скла або гелю в цій області. За високих концентрацій солі ($C_s > 20 \text{ mM}$) утворюється флокульований стан.

Процес старіння

Однією з головних особливостей водних суспензій лапоніту є процес старіння, який полягає в тому, що з часом стан системи змінюються в залежності від концентрації лапоніту по-різному.

Відразу після змішування лапоніту з водою, суспензія перебуває в стані золю, але поступово її в'язкість збільшується і через деякий час вона перетворюється двофазну гелеву, гелеву, або склоподібну систему. Час переходу в структуровану фазу t залежить як від концентрації Лапоніту, так і від концентрації солі, і може варіюватися від декількох годин до декількох місяців. Фазова діаграма системи вода - Лапоніт в координатах $t - C_w$ схематично представлена на рис. 5 [3].

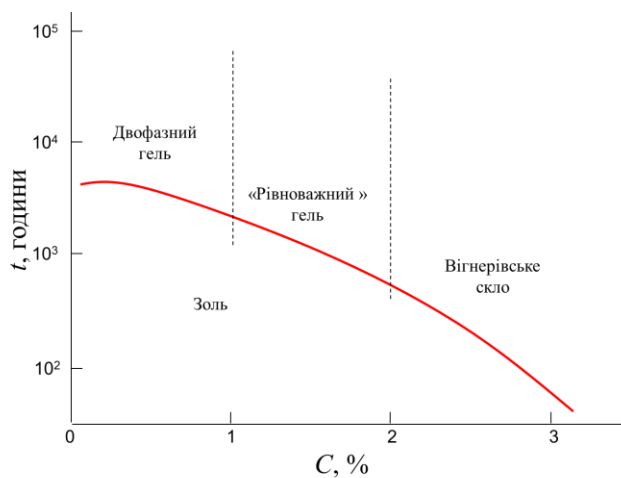


Рис. 5. Фазова діаграма суспензії вода - Лапоніт в координатах концентрації- час після приготування t (години) - концентрація нанопластинок, C_w (вар)[3].

За великих часів t в залежності від концентрації C_w система може перебувати в двофазному гелевому стані (співіснування фаз з різною

концентрацією лапоніту), «рівноважному» гелевому стані і стані вігнерівського скла. Комп'ютерні дослідження, які проведені на модельній системі плямистого колоїдна, нещодавно продемонстрували, що структура «рівноважного» гелю може бути представлена як так звана порожня рідина (arrested empty liquid), в якій сітка типу карткового будиночка неперервно перебудовується внаслідок термічних флуктуацій [3].

Висновки

Суспензія лапоніту у воді є прикладом моделі для вивчення фазових переходів в системі дископодібних наночастинок. Наночастинок лапоніту у воді реалізуються як плямисті колоїди, що породжують різноманіття фаз (двофазні гель, «рівноважний гель», вігнерівське скло, нематичний гель), викликаних анізотропією форми частинок і нерівномірним розподілом заряду на їх поверхні. Незважаючи на інтенсивні дослідження в цій області, чимало фундаментальних питань про фізичну природу явищ залишається суперечними. Велику цікавість привертають також більш складні системи на основі водних суспензій Лапоніту, доповнених іншими наночастинками (наприклад нанотрубками), поверхнево-активними речовинами та полімерами. Ці системи є важливими для використання в промисловості, технологічних процесах, медицині і фармакології, і їх вивчення безумовно сприятиме більш широкому практичному застосуванню плямистих колоїдів на основі Лапоніту.

Список використаних джерел

1. Ruzicka B., Zaccarelli E., Zulian L., Angelini R., Sztucki M., Moussaïd A., Narayanan T. and Sciortino F. Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay // Nat. Mater. – 2011. – vol. 10, no. 1. – P. 56-60.
2. Cummins H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – vol. 353, no. 41-43. – P. 3891-3905.

3. *Kegel W. K. and Lekkerkerker H. N. W.*, Colloidal gels: Clay goes patchy // *Nat. Mater.* – 2011. – vol. 10, no. 1. – P. 5-6.
4. *Porion P., Faugère A. M., and Delville A.* Analysis of the Degree of Nematic Ordering within Dense Aqueous Dispersions of Charged Anisotropic Colloids by ^{23}Na NMR Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2005. – vol. 109, no. 43. – P. 20145-20154.
5. *Mourchid A., Lécolier E., Van Damme H., and Levitz P.* On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: Revisited phase diagram // *Langmuir.* – 1998. – vol. 14, no. 17. – P. 4718-4723.
6. *Mongondry P., Tassin J. F., and Nicolai T.* Revised state diagram of Laponite dispersions // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2005. – vol. 283, no. 2. – P. 397-405.
7. *Ruzicka B. and Zaccarelli E.* A fresh look at the Laponite phase diagram // *Soft Matter.* – 2011. – vol. 7, no. 4. – P. 1268-1286.
8. *Nicolai T. and Cocard S.* Light scattering study of the dispersion of laponite // *Langmuir.* – 2000. – vol. 16, no. 21. – P. 8189-8193.
9. *Ruzicka B., Zaccarelli E., Zulian L., Angelini R., Sztucki M., Moussaid A., Narayanan T. and Sciortino F.* A phase separation in diluted Laponite suspensions: evidence of empty liquid and equilibrium gel states // *ArXiv e-prints.* – 2010. - <http://arxiv.org/pdf/1007.2111.pdf>
10. *Mourchid A., Delville A., Lambard J., Lécolier E., and Levitz P.* Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions // *Langmuir.* – 1995. – vol. 11, no. 6. – P. 1942-1950.
11. *Lemaire B. J., Panine P., Gabriel J. C. P. and Davidson P.* The measurement by SAXS of the nematic order parameter of laponite gels // *Europhysics Letters.* – 2002. – vol. 59, no. 1, 2002, P. 55-61.
12. *Shahin A. and Joshi Y. M.* Erratum: Irreversible aging dynamics and generic phase behavior of aqueous suspensions of laponite // *Langmuir.* – 2010. – vol. 26, no. 14. – P. 12472.
13. *Mourchid A., Delville A., Lambard J., Lécolier E. and Levitz P.* Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions // *Langmuir.* – vol. 11, no. 6. – P. 1942-1950.
14. *Levitz P., Lecolier E., Mourchid A., Delville A. and Lyonnard S.* Liquid-solid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength: Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids // *Europhysics Letters.* – 2000. – vol. 49, no. 5. – P. 672-677.
15. *Ruzicka B., Zulian L. and Ruocco G.* Routes to gelation in a clay suspension // *Physical Review Letters.* – 2004. – vol. 93, no. 25. – P. 8031-8035.
16. *Nicolai T. and Cocard S.* Dynamic light-scattering study of aggregating and gelling colloidal disks // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2001. – vol. 244, no. 1. – P. 51-57.
17. *Nicolai T. and Cocard S.* Structure of gels and aggregates of disk-like colloids // *European Physical Journal E.* – 2001. – vol. 5, no. 2. – P. 221-227.
18. *Jabbari-Farouji S., Tanaka H., Wegdam G. H., and Bonn D.* Multiple nonergodic disordered states in Laponite suspensions: A phase diagram // *Phys Rev.* – 2008. – vol. 78, no. 6. – P. 1405.
19. *Abou B., Bonn D. and Meunier J.* Aging dynamics in a colloidal glass // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics.* – vol. 64, no. 21. – P. 5101-5106.

Надійшла до редколегії 09.09.2013