

УДК 519.9

Савенко В.С.¹, асп.

Старіння водних суспензій лапоніту в присутності аніонної поверхнево-активної речовини

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, 64/13, вул. Володимирська, Київ, 01601, Україна, e-mail: savenkovolod@mail.ru

Savenko V.S.¹, PhD stud.

Aging of Laponite aqueous suspensions in presence of anionic surfactant

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Physics, 64/13, Volodymyrska str., Kyiv 01601, Ukraine, e-mail: savenkovolod@mail.ru

В цій роботі ми дослідили вплив аніонної поверхнево-активної речовини додецилсульфату натрію на процес старіння водних суспензій синтетичної глини лапоніту. Концентрація лапоніту була сталою та становила 2.5% процента від маси зразків, а вміст аніонної поверхнево-активної речовини варіювався в діапазоні (0.05÷2) мМоль/л. В роботі використовувались реологічні дослідження та експериментальна техніка малокутового рентгенівського розсіяння. Це дало змогу встановити вплив додецилсульфату натрію як на макроскопічні так і на мікроскопічні параметри системи вода-лапоніт під час старіння зразків.

Ключові слова: лапоніт, водні суспензії, додецилсульфонат натрію, аніонна поверхнево-активна речовина

In this study, we investigated the effect of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate on the aging process of aqueous suspensions of synthetic clay Laponite. Concentration of Laponite was constant $C_L=2.5\%$ wt and the content of anionic surfactant varied in range (0.05 ÷ 2) mM. In this investigation we have used rheological tests and small-angle X-ray scattering experimental technique. This allowed us to determine the effect of sodium dodecyl sulfate on both macroscopic and the microscopic parameters of the system water-Laponite during aging process. It was shown that adding of sodium dodecyl sulfate to aqueous suspension of Laponite accelerate viscosity growing during aging time and thus decrease ergodicity-breaking time. Moreover analysis of SAXS spectra of mentioned systems revealed that due to sodium dodecyl sulfate presence average distance between Laponite platelets grow from 55 nm to 70 nm.

Key words: Laponite, aqueous suspensions, SDS, anionic surfactant

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

Вступ

Лапоніт – синтетична глина, що привертає значний інтерес як з точки зору практичного використання, так і фундаментальної науки. Він широко використовується в різних сферах виробництва: фармакологія, медицина, будівництво, промисловість [1]. Більше того, водні суспензії лапоніту є цікавою модельною

системою, оскільки його частинки несуть як позитивний, так і негативний заряди у водному середовищі. Ця особливість є причиною складної фазової діаграми, що включає в себе золь, гель, скло та нематичну фазу в залежності від концентрації глини [2-7]. Інша особливість такої системи – ефект старіння: в суспензії лапоніту проходить еволюційний процес: система переходить зі стану золю до гелеподібного (гель,

скло, нематична фаза). Час такого переходу залежить від концентрації лапоніту [2].

Крім того, фазова діаграма водних суспензій лапоніту залежить від концентрації солі (іонної сили). На додаток до попередньо описаних фаз, сіль спричиняє флокуляції пластинок лапоніту та розділення фаз при достатньо високій концентрації ($C_S > 20$ ммоль). Цей ефект був детально досліджений [8, 9]. Основна дія солі полягає в зменшенні дебаївського радіусу λ_D , як наслідок, часткове екранування позитивних і негативних зарядів на поверхні частинок лапоніту. На відміну від цього ефекту, ми вирішили дослідити вплив аніонної поверхнево-активної речовини на фазову діаграму водної суспензії лапоніту. Аніонні ПАВ можуть адсорбуватись на позитивно зарядженій бічній поверхні лапоніту через наявність гідрофільного хвоста та негативно зарядженої основної частини. Як результат, фазова діаграма водної суспензії лапоніту може змінюватись в наслідок зміни співвідношення енергії притягання та відштовхування між частинками лапоніту. Ще одна причина інтересу до даної теми дослідження – практичне застосування. При виробництві побутової хімії лапоніт та аніонні ПАВ можуть використовуватись в одному й тому ж продукті. Тому потрібно уявлення яким чином ці дві речовини будуть співіснувати в рамках одного середовища.

Матеріали і методи

В даній роботі ми використовували лапоніт типу “RD”, що був виготовлений компанією Rockwood Additives Ltd. Цей тип не модифікований, не містить домішок та є найбільш поширеним у використанні [9]. Він був отриманий у вигляді білого порошку та застосовувався без додаткової обробки.

Лапоніт належить до групи спектитів з групою симетрії 2:1. Він є синтетичним аналогом природної глини гекторит [10]. Окремі частинки лапоніту складаються з октаедричного шару оксиду магнію, що розташований між двома

тетраедричними шарами двооксиду кремнію (рис. 1). Порошок лапоніту складається зі стеків пластинок. Вони скраплені електростатично за допомогою іонів Na^+ , що розтішовані між частинками (рис.1).

Під час диспергації у воді вказані стеки розчіпляються на окремі пластинки, які несуть негативний заряд на основній поверхні та позитивний на бічній (при рівні $\text{pH} < 11$) [3, 11, 12]. Діаметр пластинки лапоніту складає в середньому 25 нм, а товщина близько 1 нм. Емпірична формула кристалічної комірки лапоніту $\text{Na}^{+0.7}[\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0.7}$ [10]. Таким чином, водна суспензія лапоніту є дуже складною колоїдною системою через наявність зарядів обох знаків на поверхні частинок глини та анізотропії їх форми.

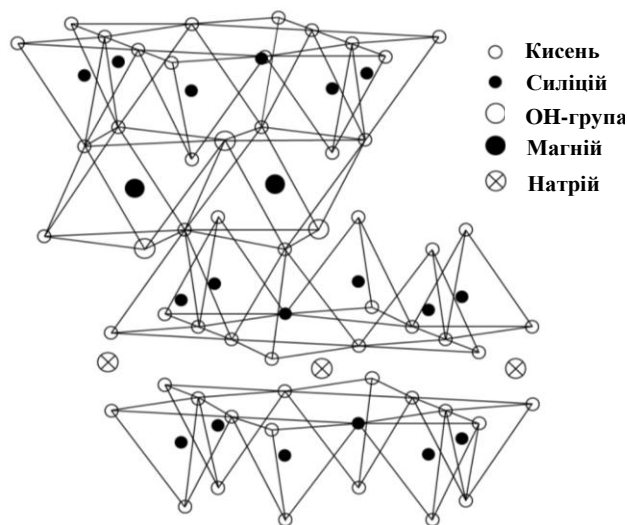


Рис. 1. Структура частинок лапоніту.

Додецилсульфат натрію (ДСН) – аніонна поверхнево-активна речовина з молекулярною масою 288.3 г/моль. Хімічна формула - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$. Він широко використовується у виробництві побутової хімії, як і лапоніт. В даній роботі використовувався ДСН виробництва Sigma-Aldrich без додаткової обробки.

Розчини ДСН та лапоніту було приготовано в наступний спосіб. Вказані речовини змішувались з деіонізованою водою MilliQ в необхідній

концентрації, а далі оброблялись за допомогою ультразвуку на диспергаторі UP 400S (Dr. Hielscher GmbH, Німеччина) при частоті 24 кГц та потужності 400 Вт протягом 15 хв. Концентрація лапоніту мала фіксоване значення, $C_L = 2.5\%$ ваг., а концентрація додецилсульфату натрію варіювався в межах $C_s = (0.05 \div 2)\%$ ваг. Після приготування та охолодження до кімнатної температури зразки ретельно перемішую вальть протягом 5 хв, відразу після цього починалось проведення вимірів.

Малоамплітудний осциляційний реометр НААКЕ MARS III (Haake, Karlsruhe, Німеччина) використовувався для визначення залежностей пружного та в'язкого модулів зсуву G' та G'' від часу в діапазоні 10^{-1} - 10^3 Па протягом 12 годин від моменту приготування зразків. В експериментах використовувались детектори з геометрією площин – конус, яким мав діаметр 35 мм та кут 2° . Під час вимірювань зразки були захищені від випаровування води за допомогою спеціального накриття. Перед початком реологічного експерименту кожен зразок піддавався осциляційному зсуву протягом 200 секунд для отримання гомогенної системи. Залежність реологічних модулів зсуву вимірювались при малому значенні осцилюючої частоти $\omega = 1$ Гц та швидкості деформації 0.01 s^{-1} , що належала до лінійного в'язко-еластичного режиму. Комплексна в'язкість, η^* , обраховувалась за формулою $\eta^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} / \omega$.

Спектри малокутового розсіяння рентгенівського випромінювання отримувались за допомогою цифрового детектора Elexience, який дозволяв проводити вимірювання в діапазоні хвильового вектора $q = (0.08 \div 1.6) \text{ nm}^{-1}$. В експерименті використовувалось Cu-K α джерело з довжиною хвилі $\lambda = 0.154 \text{ nm}$. Виміряна залежність інтенсивності розсіяння від хвильового вектора використовувалась для розрахунку структурного фактору $S(q)$:

$$S(q) = I(q) / KC_L MP(q) \quad (1)$$

де константа має значення $K = 0.0445$, та враховує контраст між лапонітом та розчинником, а молярна маса частинок лапоніту $M = 930 \pm 190 \text{ kg/mol}$, а $P(q)$ – форм-фактор частинок глини.

Для частинок з формою дисків, які мають діаметр та висоту відповідно d та h форм-фактор розраховується за формулою Гіньє [13]:

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{4J_1^2(0.5qd \sin x) \sin(qh \cos x)}{(qh \cos x)^2 (0.5qR \sin x)^2} \sin x dx \quad (2)$$

де J_1 – циліндрична функція Бесселя першого порядку.

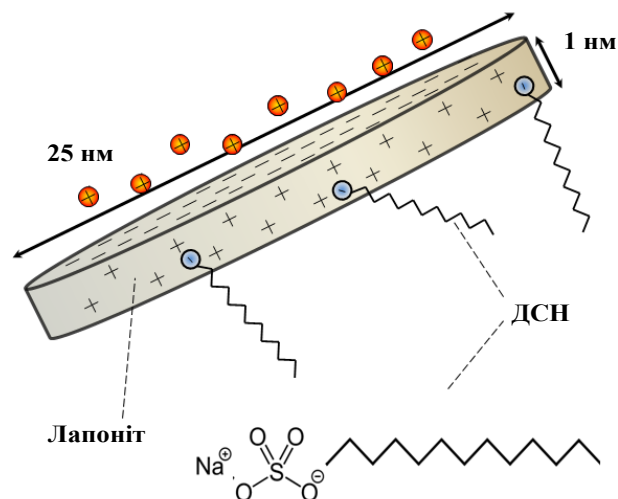


Рис. 2. Адсорбція іонів ДНС на частинках лапоніту

Ефект полі дисперсності діаметру частинок глини враховувався за допомогою згортки рівняння 2 та нормованого гаусівського розподілу [14]:

$$\Psi(d) = (\Delta \sqrt{\pi})^{-1} \exp\left\{-\left[\frac{(d - \langle d \rangle)}{\Delta}\right]^2\right\} \quad (3)$$

де $\langle d \rangle$ - середнє значення діаметру, а стандартне відхилення Δ – параметр полідисперсності. Середнє значення діаметру $\langle d \rangle = 25 \pm 0.5 \text{ nm}$ та $\Delta = 8 \pm 2 \text{ nm}$ використовувались як найбільш узгоджені з експериментом параметри [14].

У вказаному експерименті контраст між густиною когерентного розсіяння ДСН та води був практично рівний нулю, тому спектр розсіяння зразків відображав лише вклад частинок лапоніту та їх агрегатів.

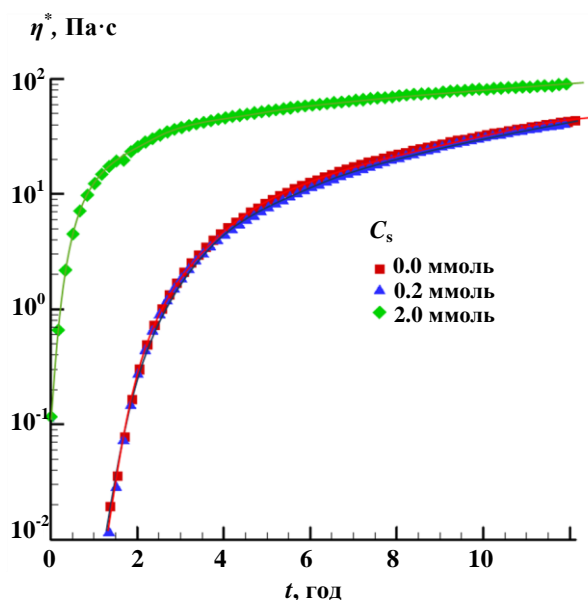


Рис. 3. Залежність комплексної в'язкості η^* від часу при різних концентраціях ДСН, C_s

Результати та обговорення

На початковому етапі дослідження зразків велось за допомогою візуального спостереження. На основі цих спостережень було зроблено висновок, що додавання ДСН прискорює перехід водної суспензії лапоніту у гелеподібний стан.

Для більш точного вивчення макроскопічних властивостей системи було використано реометр. Отримані результати показали, що додавання 2 ммоль ДСН змінює залежність η^* від часу старіння суттєвим чином, проте ефект додавання 0.2 ммоль був настільки незначним, що ним можна знехтувати (рис. 3).

Для дослідження структурних особливостей рідинних систем вода – лапоніт в присутності аніонного ПАР ми використовували малокутове розсіяння рентгенівського випромінювання. Спектри отримані відразу після приготування зразків представлено на рис. 4.

Як видно з графіків залежність інтенсивності розсіяння $I(q)$ від хвильового вектору q подібні для всіх зразків. Оцінка степеневі залежності $I(q) = I_0 q^{-\beta}$ дає значення коефіцієнту $\beta \approx 2$, що є характерним для хаотично орієнтованих дисків.

Отже додавання ДСН в досліджуваних межах не спричиняє утворення нематичної фази.

Для дослідження структури в зразках статичний структурний фактор було розраховано у відповідності до методу описаного вище в тексті. Еволюція $S(q)$ чистих суспензій лапоніту (рис. 5, а) та суспензій з додаванням ДСН (рис. 5, б) показала деякі відмінності у їх структурі.

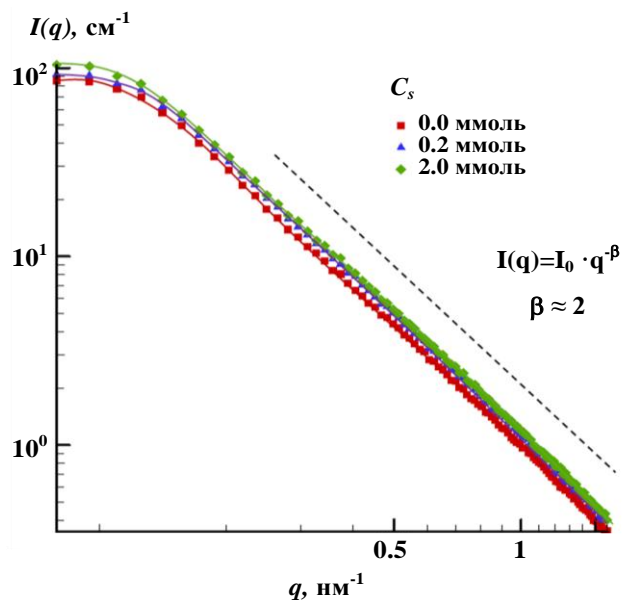


Рис. 4. Спектри МКРР для суспензій лапоніту при концентрації ДСН $C_s=0; 0.2; 0.5$ ммоль.

По-перше, слід зазначити, що в початковий момент часу $t=0$ с (відразу після приготування) структурні фактори зразків були подібними та мали пік в точці $q=0.11$ nm^{-1} , який в реальному просторі відповідає середній відстані між пластинами лапоніту 55 нм. Але через деякий час вказаний пік перемістився в область менших q для зразка, що містив 0.2 ммоль ДСН, та в область більших значень q у випадку чистої суспензії лапоніту. Для першого зразка пік структурного фактору відповідав значенню відстані між частинками 70 нм, а для другого зразка 55 нм. Отже додавання 0.2 ммоль ДСН спричиняє збільшення відстані між частинками лапоніту. Вказаний ефект може бути наслідком компенсації позитивного заряду на бічній поверхні частинок лапоніту і, як наслідок, зростання ролі електростатичного відштовхування між частинками.

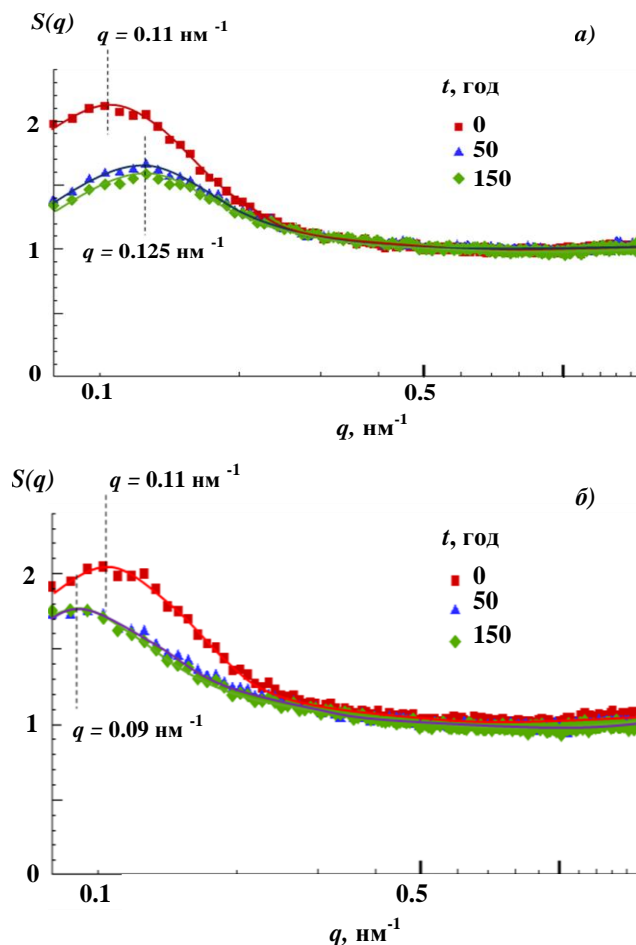


Рис. 5. Структурний фактор $S(q)$ обчислений з даних МКРР для суспензії лапоніту без домішок (а) та суспензії з додаванням 0.2 ммоль ДСН (б).

Висновки

Візуальне спостереження показало, що додавання ДСН в рідинні системи вода – лапоніт в діапазоні концентрацій ПАР (0.05 ÷ 2) ммоль не призводить до утворення будь-яких неоднорідностей, що можуть бути виявлені неозброєним оком. Реологічні тести виявили, що додавання ДСН до суспензій лапоніту спричиняє прискорення переходу системи в гелеподібний стан. Зокрема, зразок з концентрацією ДСН 2 ммоль перейшов в гелеподібний стан за 1 годину. Проте, додавання 0.2 ммоль ДСН не призвело до змін в еволюції комплексної в'язкості системи $\eta^*(t)$.

Додавання аніонного ПАР не стимулювало перехід рідинної системи вода – лапоніт в нематичну фазу, оскільки частинки глини, як і у випадку чистої суспензії, були хаотично орієнтованими. Також результати МКРР показали, що додавання ДСН не призвело до утворення неоднорідностей в діапазоні лінійних розмірів (25÷100) нм, що є характерними для фази гелю. Проте, слід відзначити, що у зразку, який містив 0.2 ммоль ДСН, середня відстань між частинками лапоніту збільшилась від початкових 55 нм до 70 нм. Вказаний ефект очевидно є наслідком часткової нейтралізації позитивних зарядів на бічній поверхні частинок лапоніту, що, в свою чергу, збільшує роль електростатичного відштовхування між ними.

Список використаних джерел

1. Cummins H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite / H. Z. Cummins // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – № 353(41–43). – P. 3891–3905.
2. Ruzicka B. More on the phase diagram of laponite / B. Ruzicka, L. Zulian, G. Ruocco // *Langmuir*. – 2006. – №22(3). – P. 1106–1111.
3. Mongondry P. Revised state diagram of Laponite dispersions / P. Mongondry, J. F. Tassin, T. Nicolai // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – № 283(2). – P. 397–405.

References

1. CUMMINS, H.Z. (2007) Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353(41–43), pp. 3891–3905.
2. RUZICKA, B., ZULIAN, L. and RUOCCO, G. (2006) More on the phase diagram of laponite *Langmuir*. 22(3). pp. 1106–1111.
3. MONGONDY, P., TASSIN, J.F. and NICOLAI, T. (2005) Revised state diagram of Laponite dispersions *Journal of Colloid and Interface Science*. 283(2). pp. 397–405.

4. Jabbari-Farouji S. Multiple nonergodic disordered states in Laponite suspensions: A phase diagram / [S. Jabbari-Farouji, H. Tanaka, G. H. Wegdam, D. Bonn] // *Phys. Rev. E.* – 2008. – № 78(6). – P. 61405(1-10).
5. Lemaire B. J. The measurement by SAXS of the nematic order parameter of laponite gels / [B. J. Lemaire, P. Panine, J. C. P. Gabriel, P. Davidson] // *Europhys. Lett.* – 2002. – № 59(1). – P. 55–61.
6. Bonn D. Laponite: Aging and shear rejuvenation of a colloidal glass / [D. Bonn, S. Tanasc, B. Abou, et al] // *Phys Rev.* – 2002. – № 89(1). – P. 157011–157014.
7. Bonn D. Laponite: What is the difference between a gel and a glass? / [D. Bonn, H. Kellay, H. Tanak et al.] // *Langmuir.* – 1999. – № 15(22). – P. 7534–7536.
8. Huang A. Y. High-salt stabilization of Laponite clay particles / A. Y. Huang, J. C. Berg // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2006. – № 296(1). – P. 159–164.
9. Ruzicka B. A fresh look at the Laponite phase diagram / B. Ruzicka, E. Zaccarelli // *Soft Matter.* – 2011. – № 7(4). – P. 1268–1286.
10. Van Olphen H., An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists, 2d ed. / Van Olphen H. – New York: Wiley, 1977. – 318 p.
11. Tawari S. L. Electrical double-layer effects on the Brownian diffusivity and aggregation rate of Laponite clay particles / S. L. Tawari, D. L. Koch, C. Cohen J. // *Colloid Interface Sci.* – 2001. – № 240(1). – P. 54–66.
12. Martin C. Dissociation of thixotropic clay gels / [C. Martin, F. Pignon, J.-M. Piau et al.] // *Phys Rev.* – 2002. – № 66(2). – P. 021401/1–021401/11.
13. Guinier A. Small-angle scattering of X-rays / A. Guinier, G. Fournet // New York: Wiley. – 1955. – 268 p.
14. Kroon M. Structure and formation of a gel of colloidal disks / M. Kroon, W. L. Vos, G. H. Wegdam // *Phys. Rev. E.* – 1998. – № 57(2). – P. 1962–1970.
4. JABBARI-FAROUJI, S. et al. (2008) Multiple nonergodic disordered states in Laponite suspensions: A phase diagram *Soft Condensed Matter.* 78(6), pp. 61405(1-10).
5. LEMAIRE, B.J. et al. (2002) The measurement by SAXS of the nematic order parameter of laponite gels, *Europhysics Letters.* 59(1). pp. 55–61.
6. BONN, D. et al. (2002) Laponite: Aging and shear rejuvenation of a colloidal glass. *Physical Review Letters.* 89(1). pp. 157011–157014.
7. BONN, D. et al. (1999) Laponite: What is the difference between a gel and a glass? *Langmuir.* 15(22). pp. 7534–7536.
8. HUANG, A.Y. and BERG, J.C. (2006) High-salt stabilization of Laponite clay particles *Journal of Colloid and Interface Science.* 296(1). pp. 159–164.
9. RUZICKA, B. and ZACCARELLI, E. (2011) A fresh look at the Laponite phase diagram *Soft Matter.* 7(4). pp. 1268–1286.
10. VAN OLPHEN H. (1977) *An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists.* 2d ed. New York: Wiley.
11. TAWARI, S.L., KOCH, D.L. and COHEN, C. (2001) Electrical double-layer effects on the Brownian diffusivity and aggregation rate of Laponite clay particles *Journal of Colloid and Interface Science.* 240(1), pp. 54–66.
12. MARTIN, C. et al. (2002) Dissociation of thixotropic clay gels *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics.* 66(2). pp. 021401/1–021401/11.
13. GUINIER, A. and FOURNET, G. (1955) *Small-angle scattering of X-rays.* New York: Wiley.
14. KROON, M., VOS, W.L. and WEGDAM, G.H. (1998) Structure and formation of a gel of colloidal disks *Phys. Rev. E.* 57(2). pp. 1962–1970

Надійшла до редколегії 20.02.2014