

В.С. САВЕНКО,^{1,2} Л.А. БУЛАВІН,¹ М. РАВІЗО,² М.І. ЛЕБОВКА^{1,3}¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: savenkovolod@mail.ru)² Institut Charles Sadron, UPR22-CNRS, Universite de Strasbourg
(23 rue du Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg Cedex 2, France)³ Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренко, НАН України
(Булв. Вернадського, 42, Київ 03142; e-mail: lebovka@gmail.com)

СТАРІННЯ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ ЛАПОНІТУ В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІСТИРОЛ СУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ

УДК 538.9

Водні суспензії лапоніту, що складаються з дископодібних частинок, добре вивчені і знаходять широке застосування в промисловості. Новим напрямком їх застосування є полімерні композити, які можуть мати поліпшені фізичні властивості. В даній роботі вивчено процеси старіння водних суспензій лапоніту в присутності полістирол сульфонату натрію (PSS-Na). Дослідження проведено на мікроскопічному (малокутове розсіяння рентгенівських променів) і макроскопічному (малоамплітудна зсувна реометрія) рівнях. Концентрація лапоніту була фіксованою, $C_L = 2,5\%$ ваг. а концентрація PSS-Na, C_p , варіювалася в інтервалі 0–0,5% ваг. (0–24,2 ммоль). Було показано, що додавання PSS-Na істотно прискорює старіння. Проте, вивчені системи були седиментаційно стійкими і флокуляція не спостерігалася. Крім того, в присутності поліелектроліту виникали великомасштабні фрактальні неоднорідності, які ставали більш гомогенними в процесі старіння.

Ключові слова: лапоніт, полістирол сульфат натрію, водні суспензії, реологія, малокутове розсіяння рентгенівських променів, старіння.

1. Вступ

Лапоніт є синтетичною глиною, що складається з дископодібних колоїдних частинок з діаметром $d \approx 30$ нм та товщиною $h \approx 1$ нм [1]. У водному середовищі, їх основна поверхня має великий негативний заряд (≈ -700 e), а їх краї заряджені позитивно ($\approx +50$ e при pH ≤ 11) внаслідок протонування ОН-груп [2]. Водні суспензії лапоніту проявляють складну фазову поведінку, що включає золь, гель, скло і нематичний стан [3–5]. Процес гелювання спостерігається при об'ємній частці лапоніту $\approx 0,7\% \approx 1,8\%$ ваг.). Він супроводжується тиксотропічною поведінкою при механічному зсуві [6].

Структура гелю була описана як сполучена сітка дисків, з'єднаних через, так звані Т-подібні зв'язки між краями та основними поверхнями частинок лапоніту (модель карткового будинку) [7]. Крім того, структура гелю має фрактальну природу, тоді як структура скла має однорідну щільність [8]. Останнім часом залежні від часу процеси самоорганізації в низькоенергетичних станах [9] привертають значну увагу. Були описані різні процеси старіння, такі як розподіл фаз (коацервація), гелювання та склування, що залежать від типу частинок, концентрації солі, та наявності адсорбованої речовини (поверхнево-активні речовини, полімери) [10].

Кінетика старіння гелю, як відомо, залежить від потенціалу взаємодії між нанодисками, що є

© В.С. САВЕНКО, Л.А. БУЛАВІН, М. РАВІЗО,
М.І. ЛЕБОВКА, 2014

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 6

сумою ван-дер-ваальсівського притягання та електростатичного відштовхування подвійних шарів. Було показано, що додавання одновалентної солі, такої як NaCl, приводить до домінування притягання між частинками лапоніту та утворення Т-подібних конфігурацій зв'язків [9]. Крім того, додаткове притягання чи відштовхування між частинками лапоніту може бути точно налаштоване за допомогою різних домішок. Наприклад, було показано, що адсорбція катіонного цетилтриметилу амонію броміду на частинках лапоніту приводить до додаткового притягання між ними внаслідок посилення гідрофобних взаємодій [11], а адсорбція неіонного поліетиленгліколю (ПЕГ) – перешкоджає гелюванню лапоніту, внаслідок стеричного відштовхування між молекулами полімеру, адсорбованого на частинках глини [12–17]. Взаємодія між ПЕГ та лапонітом призвела до появи, так званого “зсувного” гелю, що проявляється навіть при відносно низьких концентраціях полімеру [18, 19].

Для більш складних плурононих трикомпонентних кополімерів спостерігається селективна сегрегація гідрофобних сегментів на поверхні частинок лапоніту з паралельною локалізацією гідрофільних сегментів у розчині [20]. Електростатична взаємодія між лапонітом та желатином типу “А”, в ролі поліелектроліту, приводить до складного спінодального розшарування та коацервації з утворенням еліпсоїдальних доменів [21, 22]. Однак, механізм старіння гелів лапоніту, що містять поліелектроліт, може залежати від багатьох параметрів взаємодії між частинками глини та іонними макромолекулами, і це питання залишається відкритим.

Ця робота присвячена вивченню процесів старіння водної суспензії лапоніту в присутності полістирол сульфонату натрію (PSS–Na). Концентрація лапоніту, C_L , у всіх експериментах була фіксованою та мала значення 2,5% мас., що знаходиться поблизу границі між двома кінцевими етапами старіння: атрактивним гелем і репульсивним “Вігнерівським” склом у водному розчині за відсутності доданої солі (концентрація іонів Na^+ нижче 10^{-4} моль) [5]. При $C_L \approx 2,5$ % ваг., дебаївський радіус екранування в водному розчині за відсутності солі є досить великим, $\lambda \approx 4,2$ нм [9], і, як показали оцінки, негативний потенціал може впливати практично на всі частинки [16]. Склоподібний стан утворюється переважно в безсолєвих розчи-

нах, а збільшення концентрації іонів Na^+ призводить до переходу в стан гелю. Концентрація полімерної солі PSS–Na в наших експериментах була нижче 0,5% ваг., що відповідає концентрації іонів $\text{Na}^+ \leq 2,4 \cdot 10^{-2}$ моль. Вибір полімерної солі PSS–Na був зумовлений такою обставиною: PSS–Na є сильним водорозчинним поліелектролітом з ланками, що мають як гідрофобні, так і гідрофільні частини з негативним зарядом (аніонні ланки) [23]. Електростатичне притягання між аніонними ланками поліелектроліту та позитивно зарядженими кінцями частинок лапоніту, вважається дуже малим при малих концентраціях PSS–Na. Проте, при високих концентраціях PSS–Na, іони Na^+ ефективно екранують негативні заряди на основній поверхні частинок лапоніту. Це посилює притягання між полімером та частинками лапоніту та може привести до змін у динаміці старіння та вплинути на кінцевий стан системи. В роботі процеси старіння вивчалися методами малоамплітудної зсувної реометрії (МАЗР) та малокутового рентгенівського розсіяння (МКРР).

2. Матеріали та методи

Лапоніт RD (Rockwood Additives Ltd., UK) використовувався без додаткової обробки. Його емпірична формула $\text{Na}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, а густина $\approx 2,53$ г/см³ [24, 25]. Полістирол сульфонат натрію (PSS–Na) $(\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na})_n$ з молекулярною масою однієї ланки $m = 206,2$ г/моль та середньою молекулярною масою $M = 145000$ г/моль (тобто, ступінь полімеризації $n \approx 700$) отримувалася багаторазовим сульфуванням полістиролу сірчаною кислотою. Ступінь сульфування був близький до 100%. Отриманий розчин PSS–Na був очищений і висушений. Структуру комплексу лапоніту та PSS–Na схематично наведено на рис. 1.

Два вихідних розчинів лапоніту та PSS–Na було отримано шляхом змішування цих речовин з деіонізованою водою високої очистки (MilliQ), з подальшою обробкою ультразвуком за допомогою диспергатора UP 400S (Dr. Hielscher GmbH, Germany) на частоті 24 кГц та при вихідній потужності 400 Вт протягом 15 хв. Комбіновані системи лапоніт–PSS–Na у водній суспензії отримувались шляхом змішування вихідних розчинів глини та полістирол сульфонату натрію в пропорціях, що залежали від необхідної концентрації. Після цього

зразки оброблялись ультразвуком протягом 15 хв. Кінцева концентрація лапоніту у всіх зразках, C_L , мала фіксоване значення 2,5% ваг., а концентрація PSS-Na, C_p , варіювалась в межах 0–0,5% ваг. (0–24,2 ммоль). Після приготування та охолодження до кімнатної температури, суспензії ретельно перемішувались протягом 5 хв, відразу після цього починались вимірювання.

Малоамплітудні зсувні реометричні вимірювання проводились на експериментальній установці HAAKE MARS III (Haake, Karlsruhe, Germany). Дослідження проводилися для визначення пружного G' та в'язкого G'' модулів зсуву в діапазоні 10^{-1} – 10^3 Па протягом дванадцяти годин. Використовувалась геометрія детектора конус–площина з діаметром 35 мм та кутом $2,0^\circ$. Зразки були захищені від випаровування води під час експерименту за допомогою спеціальної кришки. Перед початком кожного експерименту зразки піддавались дії постійного зсуву 200 с^{-1} протягом 200 с для гомогенізації суспензій [16]. Часова поведінка реологічних показників досліджувалась при невеликій частоті коливань $\Omega = 1 \text{ Гц}$ та швидкості деформації $0,01 \text{ с}^{-1}$, що була в межах лінійного в'язкопружного режиму. Комплексна в'язкість, η^* , визначалась за формулою

$$\eta^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} / \omega. \quad (1)$$

Спектри малокутового рентгенівського розсіяння (МКРР) були отримані з використанням цифрового детектора Elexience, що має діапазон хвильового вектора $q = (0,08 - 1,6) \text{ нм}^{-1}$. В досліді використовувалось джерело Cu-K α з довжиною хвилі $\lambda_r = 0,154 \text{ нм}$. “Ефективний” структурний фактор $S(q)$ отримувался з вимірної інтенсивності розсіяння $I(q)$ таким шляхом:

$$S(q) = \frac{I(q)}{KC_LMP(q)}, \quad (2)$$

де $K = 0,0445 \text{ моль/г}^2$ – контраст між лапонітом та розчинником, $M = 930 \pm 190 \text{ кг/моль}$ – молекулярна маса частинок лапоніту, а $P(q)$ – їх форм-фактор. Термін “ефективний” використовується, оскільки співвідношення (2) застосовне тільки для сферичних частинок.

Форм-фактор $P(q)$ дископодібних частинок з діаметром d та товщиною h розраховувався за фор-

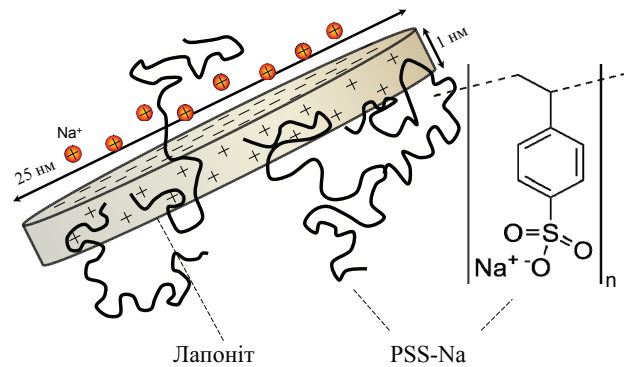


Рис. 1. Структура системи лапоніт – полістирол сульфат натрію

мулою Гінье [26]:

$$p(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{4J_1^2(0,5qd \sin x) \sin(qh \cos x)}{4J_1^2((qh \cos x)^2(0,5qd \sin x)^2)} \sin x dx, \quad (3)$$

де J_1 – циліндрична функція Бесселя першого порядку.

Вплив полідисперсності діаметра частинок було враховано за допомогою згортки співвідношення (2) з нормованим розподілом Гауса [27]:

$$\Psi(d) = (\Delta\sqrt{\pi})^{-1} \exp\left(-\frac{(d - \langle d \rangle)^2}{\Delta^2}\right), \quad (4)$$

де $\langle d \rangle$ – середній діаметр частинок і стандартне відхилення Δ відповідає полідисперсному параметру. В формулі були використані значення $\langle d \rangle = 25 \pm 0,5 \text{ нм}$ та $\Delta = 8 \pm 2 \text{ нм}$ [27].

В даних експериментах, контраст між густинами когерентного розсіяння поліелектроліту та води був на два порядки меншим, ніж контраст між лапонітом та розчинником, а отже спектри відображали розсіяння від частинок глини та їх агрегатів.

Температура мала фіксоване значення $T = 298 \text{ К}$ у всіх вимірюваннях, що були повторені, принаймні, тричі. Для аналізу отриманих спектрів використовувалось програмне забезпечення Table Curve 2D (Jandel Scientific, San Rafael, CA). Середні та стандартні відхилення зображені на рисунках.

3. Результати та їх обговорення

Необхідно зазначити, що перехід від $G' < G''$ до $G' > G''$ спостерігався для всіх досліджуваних

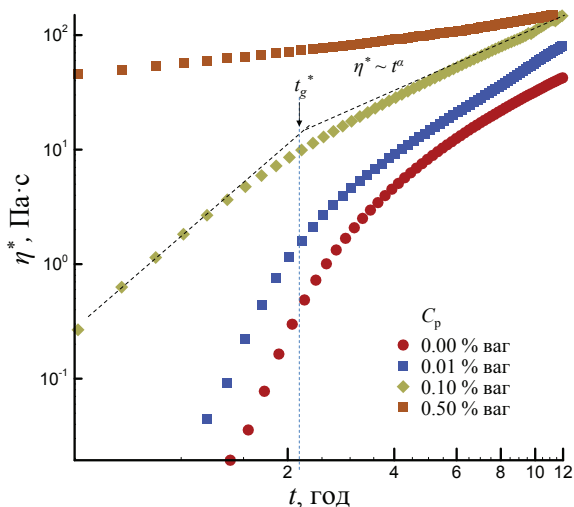


Рис. 2. Залежність комплексної в'язкості η^* від часу старіння t при різних концентраціях PSS-Na, C_p

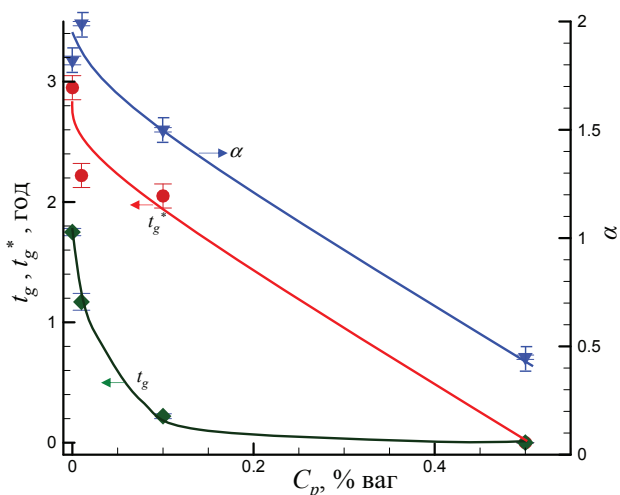


Рис. 3. Залежності характерних часів, t_g та t_g^* , та коефіцієнта α (для довгих часів старіння) від концентрації полістиролу сульфонату натрію, C_p

зразків під час процесу старіння. Така поведінка типова для переходу золь-гель в суспензіях лапоніту [16]. Час переходу в неергодичний стан може бути визначений як характерний час t_G , за якого $G' = G''$.

На рис. 2 наведені часові залежності комплексної в'язкості η^* , протягом старіння гелю при різних концентраціях поліелектроліту C_p . Дані показують, що в'язкість може змінюватися на декілька порядків протягом часу спостереження

$t = 0-12$ годин. Комплексна в'язкість також показує типову степеневу залежність від часу старіння [8]:

$$\eta^* \propto t^\alpha, \tag{5}$$

з різними значеннями α при коротких та довгих часах старіння t .

Характерний час t_g^* , за якого змінюється кут нахилу також може бути використаний для характеристики часу переходу в неергодичний стан. Відповідні залежності t_g , t_g^* та степеневого показника α (для довгих часів старіння) від концентрації поліелектроліту C_p наведені на рис. 3. З графіків видно, що додавання PSS-Na призвело до зниження t_g і t_g^* . Перехід в неергодичний стан спостерігався практично миттєво після приготування суспензії при найвищій концентрації C_p ($=0,5\%$ wag.). Крім того, комплексна в'язкість менше залежить від часу при збільшенні C_p .

Зауважимо, що ефект поліелектроліту на в'язкість розчинника (наприклад, при $C_L = 0\%$ wag.) очікувався низьким навіть за максимальної концентрації PSS-Na, $C_p = 0,5\%$ wag. ($=24,2$ ммоль). Досліджуваний діапазон концентрацій належить до напіврозведеного режиму, для якого характерна скейлінгова залежність $\eta \propto C_p^{0,5}$, відповідно до [28], оцінене значення η повинно становити (2-3) η_w ($=0,75 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 25°C), де η_w - в'язкість води. В цілому, поведінка зразків при різних концентраціях PSS-Na була досить близькою до поведінки суспензії лапоніту при різних концентраціях моновалентної солі NaCl [8]. Цей ефект може бути пояснений зниженням радіуса електростатичного екранування із збільшенням концентрації солі.

На рис. 4 показано еволюція спектрів SAXS при старінні суспензії лапоніту за відсутності (а) та за присутності (б) полістиролу сульфонату натрію. При великих q , інтенсивність розсіяного $I(q)$ добре описується степеневим законом $q^{-\beta}$, де $\beta = 2,01 \pm 0,02$ (рис. 4, а) та $\beta = 2,12 \pm 0,02$ (рис. 4, б). Необхідно зауважити, що значення $\beta \approx 2$ характерне для хаотично орієнтованих дисків [27].

Щоб отримати більше корисної інформації зі спектрів МКРР, ми розрахували структурний фактор $S(q)$ за методом, що описаний вище. Функція $S(q)$ використовувалась для визначення двох різних неергодичних станів: гелю і вігнерівського скла [5]. Було показано, що $S(q)$ значно зростає при малих значеннях q в суспензіях з ваговою

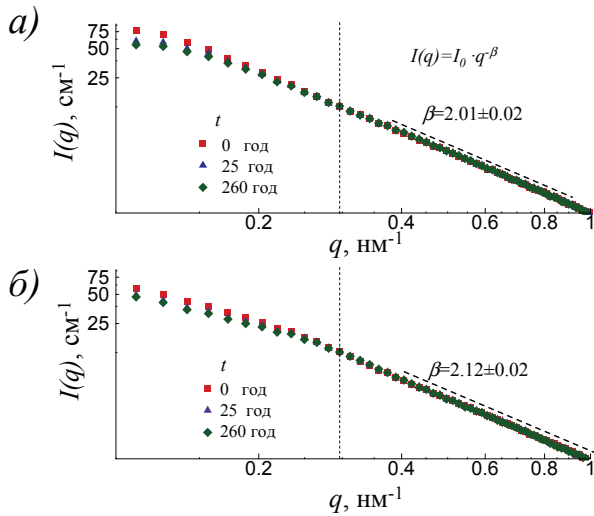


Рис. 4. Еволюція спектрів МКРР протягом старіння зразків: вільного від поліелектроліту (а) та з його додаванням $C_p = 0,1\%$ ваг. (б)

концентрацією лапоніту менше 2% ваг., що свідчить про наявність великих (більше 200 нм) неоднорідностей, характерних для стану гелю. Крім того, для зразків з концентрацією лапоніту вище 2% ваг., $S(q)$ була плоскою в діапазоні від малих q , що свідчить про гомогенність системи, характерної для стану скла.

Для 2,5% ваг. суспензії чистого лапоніту, ми спостерігаємо чіткий пік структурного фактора $S(q)$ при $q = 0,125 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 5, а). Ця величина, очевидно, відповідає середній відстані між частинками, що становить близько 50 нм (у два рази більше, ніж середній діаметр нанодиска лапоніту). Значення $S(q)$ знижується при зменшенні q ($q < 0,1 \text{ nm}^{-1}$). Вказані результати добре узгоджуються з попередніми даними для склоподібного стану суспензії лапоніту [5].

Проте, пік структурного фактора 2,5% ваг. суспензії лапоніту, що містила 0,1% ваг. поліелектроліту (рис. 5, б) був зсунутий в діапазон більших значень q , порівняно з чистою суспензією. Такий пік відповідає середньому діаметру частинок Laponite 25 нм. Це може свідчити про наявність Т-подібних зв'язків в агрегатах лапоніту. Крім того, в діапазоні малих q спостерігається значне зростання структурного фактора $S(q)$ зі зменшенням хвильового вектора. Ця особливість вказує на наявність великих неоднорідностей, що є типовими

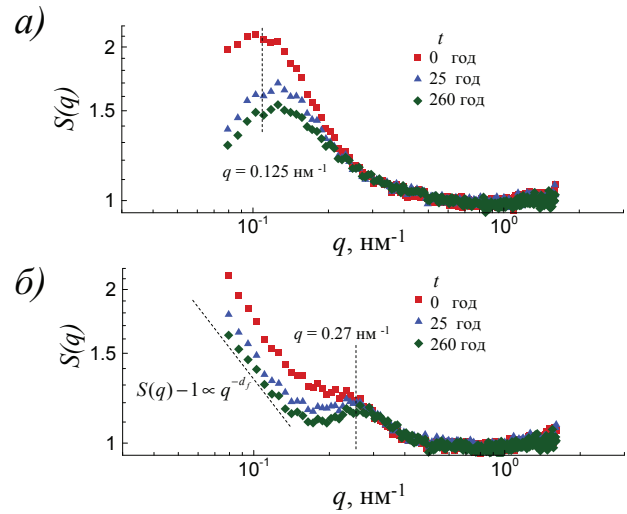


Рис. 5. Статичний структурний фактор $S(q)$, обчислений зі спектрів МКРР для чистої суспензії лапоніту (а) та суспензії з додаванням 0,1% ваг. полістиролу сульфонату натрію (б)

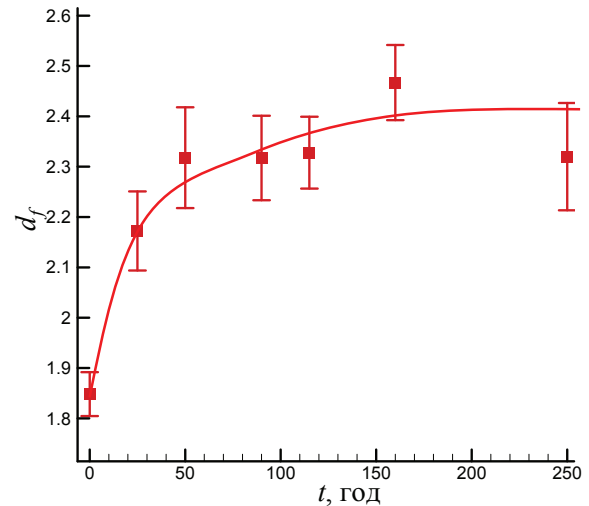


Рис. 6. Залежність фрактальної розмірності d_f від часу старіння для 2,5%-ної суспензії лапоніту з додаванням 0,1% ваг. полістиролу сульфонату натрію

для гелевої сітки. Ми використовували ступеневу залежність

$$S(q) - 1 \propto q^{-d_f}, \quad (6)$$

для визначення фрактальної розмірності гелевої структури d_f у зразку, що містив поліелектроліт для різних часів старіння (рис. 6). На рисунку показано, що значення d_f зростає з часом t . Це озна-

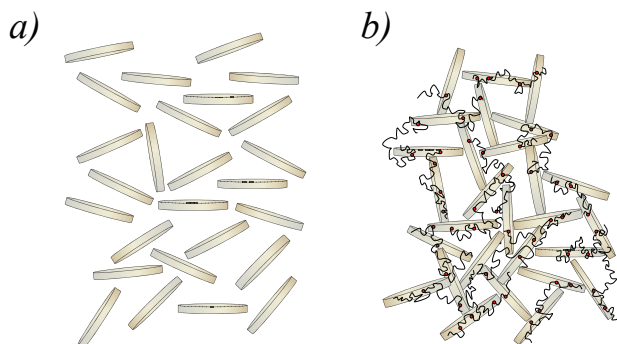


Рис. 7. Схематичне зображення структури скла в чистій 2,5%-ній суспензії лапоніту (а) та фрактальної сіткової структури в 2,5%-ній суспензії лапоніту, що містила 0,1% ваг. полістирол сульфонату натрію

чає, що структура гелю стає більш гомогенною, та досягає сталої форми при $t \geq 150$ годин.

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що додавання поліелектроліту викликає перехід в 2,5% ваг. суспензії лапоніту від початкового стану скла в стан гелю (рис. 7), що є характерним для суспензій з більш низькою концентрацією глини ($C_L < 2$ % ваг.). Цей ефект може бути зумовлений зменшенням дебаєвського радіуса, і, таким чином, часткового екранування сильного електростатичного відштовхування між частинками лапоніту. Проте, високе значення іонної сили не викликає флокуляцію, як у випадку додавання моновалентної солі – зразки залишалися седиментивно стабільними протягом, принаймні, одного місяця. Зв'язування частинок лапоніту за допомогою молекул поліелектроліту, також може бути причиною утворення щільної неоднорідної структури гелю.

4. Висновки

В статті представлено результати дослідження процесу старіння водних суспензій лапоніту з додаванням полістирол сульфонату натрію. Концентрація лапоніту, C_L , мала фіксоване значення 2,5% ваг., а концентрація поліелектроліту, C_p , варіювалася в межах 0–0,5% ваг. (0–24,2 нм). Зразки залишаються седиментивно стабільними та прозорими при всіх концентраціях полістирол сульфонату натрію. Візуальне спостереження та реологічні дослідження показали, що додавання поліелектроліту зменшує час переходу зі стану золю в неергоди-

чний стан приблизно в 2 та 10 разів при концентрації PSS–Na 0,01% ваг. та 0,1% ваг., відповідно. Флокуляції не проявлялися навіть при концентрації поліелектроліту $C_p = 0,5$ % ваг., що відповідає іонній силі 24,2 ммоль, на відміну від суспензії лапоніту, що містили моновалентну сіль, для яких флокуляція спостерігалась при іонній силі, що дорівнювала 20 ммоль. З цього можна зробити висновок, що механізм прискорення процесу старіння пов'язаний не тільки зі зменшенням дебаєвського радіуса, а й зі з'єднанням частинок лапоніту макроіонами PSS⁺. Спектри МКРР показали, що додавання поліелектроліту індукувало перехід в 2,5%-ної суспензії лапоніту з однорідного стану скла в стан гелю з неоднорідною структурою та фрактальною розмірністю d_f , що збільшилася в процесі старіння.

В. Савенко дякує за підтримку інституту Чарльз Садрона, Національний центр наукових досліджень Франції і Міністерство освіти і науки України (Гранд номер 014/60-SP). Робота була також частково підтримана Національною академією наук України (гранти пп 2.16.1.4,65/13-Н і ОКЕ/10-13). Автори також дякують к.т.н. Н.С. Пивоварову за допомогу в підготовці рукопису.

1. J.D. F. Ramsay, S.W. Swanton, and J. Bunce, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **86**, 3919 (1990).
2. S.L. Tawari, D.L. Koch, and C. Cohen, Journal of Colloid and Interface Science **240**, 54 (2001).
3. B. Ruzicka, L. Zulian, and G. Ruocco, Physical Review Letters **93**, 258301[4 pages] (2004).
4. H.Z. Cummins, Journal of Non-Crystalline Solids **353**, 3891 (2007).
5. B. Ruzicka and E. Zaccarelli, Soft Matter **7**, 1268 (2011).
6. R. Bandyopadhyay, D. Liang, H. Yardimci, D.A. Sessoms, M.A. Borthwick, S.G.J. Mochrie, J.L. Harden, and R.L. Leheny, Phys. Rev. Lett. **93**, 228302 (2004).
7. M. Dijkstra, J.-P. Hansen, and P.A. Madden, Physical Review E – Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics **55**, 3044 (1997).
8. Y.M. Joshi, G.R.K. Reddy, A.L. Kulkarni, N. Kumar, and R.P. Chhabra, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **464**, 469 (2008).
9. A. Shahin and Y.M. Joshi, Langmuir **28**, 15674 (2012).
10. B. Ruzicka, L. Zulian, and G. Ruocco, Philosophical Magazine **87**, 449 (2007).
11. V. Savenko, L. Bulavin, M. Rawiso, M. Loginov, E. Vorobiev, and N. I. Lebovka, Phys. Rev. E **88**, 052301 (2013).

12. J. Zebrowski, V. Prasad, W. Zhang, L.M. Walker, and D.A. Weitz, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **213**, 189 (2003).
13. A. Nelson and T. Cosgrove, *Langmuir* **20**, 10382 (2004).
14. A. Nelson and T. Cosgrove, *Langmuir* **20**, 2298 (2004).
15. P. Mongondry, T. Nicolai, and J.-F. Tassin, *Journal of Colloid and Interface Science* **275**, 191 (2004).
16. W. Sun, Y. Yang, T. Wang, H. Huang, X. Liu, and Z. Tong, *Journal of Colloid and Interface Science* **376**, 76 (2012), ISSN 0021-9797.
17. L. Zulian, B. Ruzicka, and G. Ruocco, *Philosophical Magazine* **88**, 4213 (2008).
18. V. Can and O. Okay, *Designed Monomers and Polymers* **8**, 453 (2005).
19. S. Morariu and M. Bercea, *Revue Roumaine de Chimie* **52**, 147 (2007).
20. A. Nelson and T. Cosgrove, *Langmuir* **21**, 9176 (2005).
21. N. Pawar and H.B. Bohidar, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **48**, 555 (2010).
22. N. Pawar and H.B. Bohidar, *Advances in Colloid and Interface Science* **167**, 12 (2011).
23. G. Maurer, S. Lammertz, and L.N. Schäfer, *Advances in Polymer Science* **238**, 67 (2011).
24. V.H. Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* (New York: Wiley Sons, 1977).
25. N. Negrete-Herrera, J.-L. Putaux, and E. Bourgeat-Lami, *Progress in Solid State Chemistry* **34**, 121 (2006).
26. A. Guinier and G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays* (Wiley, New York, 1955).
27. M. Kroon, W.L. Vos, and G.H. Wegdam, *Phys. Rev. E* **57**, 1962 (1998).
28. D.C. Boris and R.H. Colby, *Macromolecules* **31**, 5746 (1998).

Одержано 13.10.13

*В.С. Савенко, Л.А. Булавин,
М. Равизо, Н.И. Лебовка*

СТАРЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ЛАПОНИТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСТИРОЛ СУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Резюме

Водные суспензии лапонита, состоящий из дископодобных частичек, хорошо изучены и находят широкое применение в промышленности. Новым направлением их применения яв-

ляются полимерные композиты, которые могут иметь улучшенные физические свойства. В данной работе изучены процессы старения водных суспензий лапонита в присутствии полистирол сульфоната натрия (PSS–Na). Исследования проведены на микроскопическом (малоугловое рассеяние рентгеновских лучей) и макроскопическом (малоамплитудная сдвиговая реометрия) уровнях. Концентрация лапонита была фиксированной, $C_L = 2,5\%$ вес., а концентрация PSS–Na, C_p , варьировалась в интервале 0–0,5% вес. (0–24,2 ммоль). Было показано, что введение PSS–Na приводило к существенному ускорению старения. Однако, изученные системы были седиментационно устойчивыми и флокуляции не наблюдалось. Кроме того, в присутствии полиэлектролита возникали крупномасштабные фрактальные неоднородности, которые становились более гомогенными в процессе старения.

*V. Savenko, L. Bulavin,
M. Rawiso, N. Lebovka*

AGING OF AQUEOUS LAPONITE DISPERSIONS IN THE PRESENCE OF SODIUM POLYSTYRENE SULFONATE

Резюме

Aqueous suspensions of Laponite with discotic particles are well-studied and find a wide range of applications in industry. A new direction of their implementation is polymer composites that can exhibit improved physical properties. We have studied the aging of aqueous suspensions of Laponite and sodium polystyrene sulfonate (PSS–Na) and both their microscopic (small-angle X-ray scattering, SAXS) and macroscopic (small amplitude oscillatory shear (SAOS) rheometry) properties. The concentration of Laponite, C_L , was fixed at 2.5% wt and concentration of PSS–Na, C_p , was varied within 0–0.5% wt (0–24.2 mM). It is shown that the adding of PSS–Na significantly accelerates the aging. Nevertheless, the systems were stable against the sedimentation, and the flocculation didn't occur. Polyelectrolyte induced the appearance of large-scale fractal heterogeneities, which became more compact in the course of the aging.