

Ю.И. Тарасевич

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ДЛФО ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ВОДЫ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Для слоистых силикатов вчетко выраженной пластинчатой формой частиц предложен метод измерения дальнедействующих сил между частицами, основанный на измерении кинетики набухания с регулируемой нагрузкой. На примере структурно совершенного каолинита и специально разработанного прибора для измерения сил набухания продемонстрирована эффективность этого метода, который дает сопоставимые результаты с другими классическими методами, используемыми в теории ДЛФО.

Ключевые слова: давление набухания, прибор для измерения набухания, протяженность граничных слоев воды, расклинивающее давление, его электростатическая, структурная и молекулярная составляющие, теория ДЛФО.

Введение. Расклинивающее давление и давление набухания (осмотическое давление), как показано в [1], вызваны одними и теми же причинами. Главные из них – это перекрытие диффузных ионных атмосфер и перекрытие граничных слоев, в которых структура жидкости (в нашем случае воды) отличается от объемной. В теории ДЛФО две указанные причины приводят к возникновению ионно-электростатической и структурной составляющих расклинивающего давления.

Таким образом, при обсуждении явления осмотического набухания слоистых силикатов в воде появляется возможность воспользоваться теорией ДЛФО.

В данной работе с помощью оригинального прибора по измерению величины набухания образцов при различных внешних нагрузках с помощью теории ДЛФО были оценены электростатическая и структурная составляющие расклинивающего давления воды на пластинчатые

частицы каолинита. Полученные данные сопоставлены с таковыми других методов измерения расклинивающего давления с использованием объектов близкой к каолиниту природы.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования использовали структурно совершенный глуховецкий каолинит из Винницкой области (Украина). В природном состоянии он обладает высокой чистотой: содержание порообразующего минерала составляет 98,5 % [2]. По данным оптического анализа, в его составе содержатся небольшие примеси кварца и полевого шпата. Тем не менее этот образец подвергли седиментационной очистке в цилиндрах, отбирая среднюю часть дисперсии. Крупную фракцию, быстро седиментирующую на дно цилиндра, и более мелкую фракцию из верхней части цилиндра в данном эксперименте не использовали. После концентрирования и высушивания при 70 – 80°C отобранную фракцию подвергли комплексному структурно-минералогическому и физико-химическому исследованию.

Рентгенографический коэффициент кристалличности по Хинкли [3] для глуховецкого каолинита составил 1,08. Спектральный коэффициент кристалличности, предложенный нами совместно с авторами [4], равнялся 3,1. Сопоставительный анализ полученных результатов с аналогичными данными для других каолинитов Украины и России [4] свидетельствует, что глуховецкий образец является наиболее структурно упорядоченным представителем этой группы слоистых силикатов.

Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы глуховецкого каолинита имеют хорошо выраженную кристаллографическую огранку и уплощенную (пластинчатую) форму. По результатам измерений 600 отдельных кристаллов [5] были определены средние размеры кристаллов глуховецкого каолинита и его геометрическая поверхность.

Дополнительно для этого образца были измерены удельные поверхности по низкотемпературной адсорбции азота S_{N_2} , по адсорбции воды после вакуумной обработки S_{H_2O} , по адсорбции паров воды после многократных циклов адсорбция – десорбция $S_{цикл}$; предельный сорбционный объем по адсорбции паров воды V_S , а также суммарная интегральная теплота смачивания водой глуховецкого каолинита Q_0 . Условия проведения измерений были такими же, как и в работе [6]. Результаты комплексных измерений глуховецкого каолинита следующие:

Содержание порообразующего минерала, %.....	~ 100
Размеры частиц ($a \times b \times c$), нм.....	640 × 430 × 50
.....	
Емкость катионного обмена, мг-экв/г.....	0,01
$S_{\text{геом}}$, м ² /г.....	18,3
S_{N_2} , м ² /г.....	12
$S_{\text{H}_2\text{O}}$, м ² /г.....	12,3
$S_{\text{цикл}}$, м ² /г.....	16,5
V_s , см ³ /г.....	0,03

Следует отметить, что набухание активно используется для характеристики качества сырья в керамической промышленности, при производстве адсорбентов на основе глинистых минералов и др. [7]. Однако до самого последнего времени не были регламентированы условия предварительной подготовки препаратов, в частности, не был решен вопрос о давлении прессования на образец, подвергаемый набуханию. Это приводило к вспучиванию препарата, невоспроизводимости полученных данных. Нами в специальных опытах было показано, что в дисперсии глинистого материала, в том числе и глуховецкого каолинита, необходимо создать максимально плотную упаковку частиц глины без разрушения их геометрических размеров. Для пластинчатых частиц глуховецкого каолинита максимально плотная упаковка предполагает параллельную укладку частиц базальными гранями друг к другу.

Установлено, что такая упаковка создается при давлении прессования не ниже $5 \cdot 10^5$ Па. Его дальнейшее повышение не приводит к увеличению плотности препарата, и результаты показывают одинаковые величины набухания.

Препараты для набухания уплотняли методом двухосного сжатия в специальной пресс-форме [8] при усилии от 10 до $6 \cdot 10^5$ Па. Плотность полученных в этом интервале давлений образцов изменялась от 0,4 до 1,96 см³/г. Последнее значение давления было подобрано экспериментально, чтобы получить максимальную плотность образца при сохранении исходных геометрических размеров кристаллов каолинита (см. выше).

В обычно применяемой практике измеряли только изменение высоты набухающей таблетки известного размера и массы и по этим данным рассчитывали величину набухания. В работе [9] поставлена совершенно иная задача: определить изменение величины набухания от прилагаемой на образец нагрузки и разработать для этой цели специальный прибор с регулируемой нагрузкой на образец и автоматической записью показаний (рис. 1).

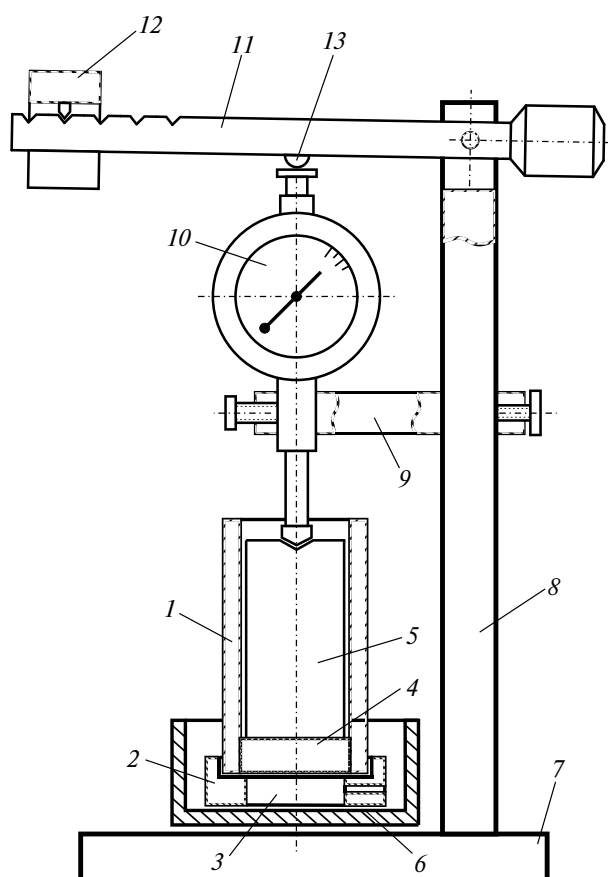


Рис. 1. Схема прибора для определения набухания слоистых силикатов в воде с регулируемой нагрузкой: 1 – корпус-кольцо, 2 – доньшко, 3 – пористый камень, 4 – образец, 5 – поршень, 6 – резервуар воды, 7 – подставка, 8 – стойка, 9 – кронштейн, 10 – индикатор линейных перемещений, 11 – коромысло, 12 – подвижные гири, 13 – опорная пятка.

Порядок измерений был следующий. Отпрессованную таблетку помещали в разработанный прибор. На поршень устанавливали съем-

ные грузы, создававшие внешнее давление P_0 , равное 200 Па. К поршню подключали дифференциально-трансформаторный датчик линейных перемещений, включали самописец ДС-1-03 и записывали начальную высоту таблетки h_0 . В резервуар заливали дистиллированную воду и после завершения набухания под давлением 200 Па и записи показателя снижали внешнее давление на образец, снимая часть грузов. Такую операцию повторяли несколько раз при все менее значимых внешних нагрузках. Получали семейство кривых, достаточное для построения зависимости величины набухания H от внешней нагрузки. Расчет набухания проводили по формуле $H = \omega \Delta h / g$, где ω – площадь таблетки, Δh – изменение ее высоты, g – масса таблетки.

После завершения набухания на этом же образце проводили обратный процесс – удаление влаги путем постепенного увеличения внешней нагрузки.

В интересующей нас области кривые набухания и усадки совпадали. Гистерезис начинал фиксироваться после внешней нагрузки $P_0 = 12$ кПа, т.е. после перехода в область прочносвязанной воды. Детальное рассмотрение кривых набухания и усадки и зависимостей $H(P_0)$ дано в работе [10].

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлена зависимость величины набухания (усадки) глуховецкого каолинита от внешней нагрузки $H(P_0)$. В этой области кривые набухания и усадки идентичны, что свидетельствует об обратимости процесса и позволяет обрабатывать полученные данные в рамках теории ДЛФО.

Давление набухания зависит от расстояния между пластинчатыми частицами каолинита в диапазоне $25 - 100 \text{ \AA}$ (рис. 3). В данном диапазоне указанная зависимость идентична как для каолинита (наши данные), так и для геля бутиламмониевого вермикулита [11]. Это позволяет сделать вывод, что для близких по природе веществ физико-химические величины зависят прежде всего от толщины измененной пленки воды на поверхности сорбента.

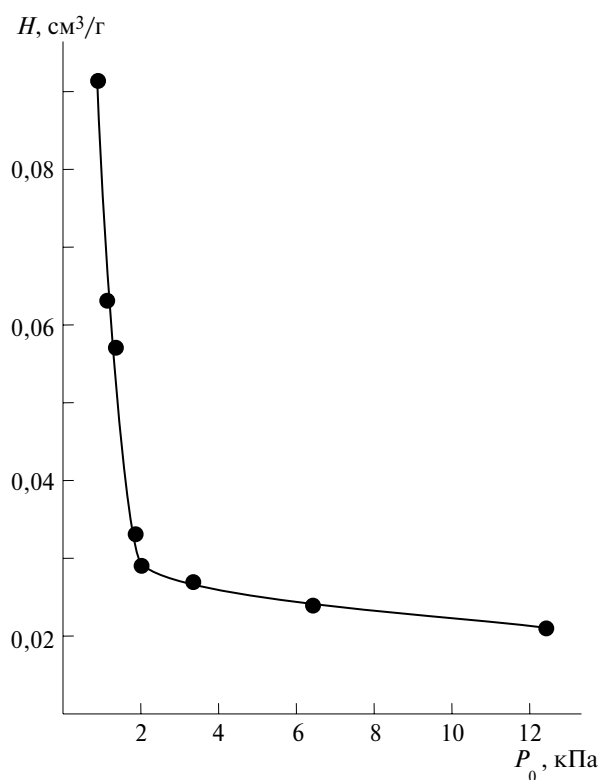


Рис. 2. Зависимость величины набухания H глуховецкого каолинита от внешней нагрузки (давления набухания) P_0 .

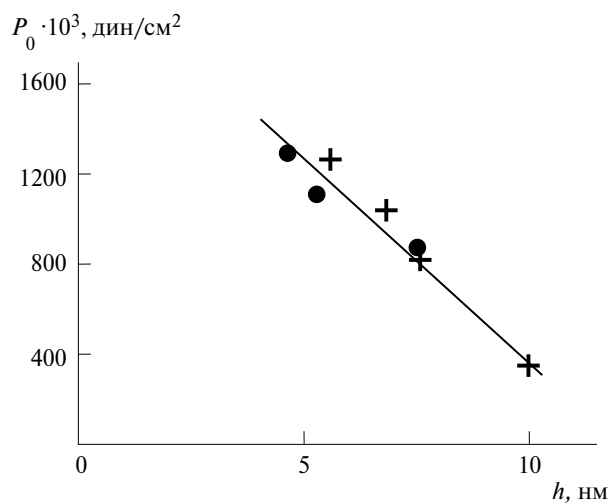


Рис. 3. Зависимость давления набухания P_0 от расстояния между пластинками слоистых силикатов (• — наши экспериментальные данные, + — данные [11] для бутиламмониевого вермикулита).

Для расчета электростатической составляющей расклинивающего давления (Π_e) применительно к системе каолинит – вода использовали уравнение Б.В. Дерягина и Л.Д. Ландау для высоких потенциалов поверхности и малых концентраций электролита [12]:

$$\Pi_e = \frac{\rho e}{8} \left(\frac{kT}{ez} \right)^2 \frac{l}{h^2},$$

где h – толщина измененной пленки воды $h = h_1$; ε – диэлектрическая проницаемость воды, равная 80; $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ дин^{1/2}·см – заряд электрона в единицах СГС; k – постоянная Больцмана, $k = R/N_0$ (R – универсальная газовая постоянная, равная $8,315 \cdot 10^7$ эрг/(град·моль); N_0 – число Авогадро, составляющее $6,023 \cdot 10^{23}$ молекул/1 моль газа).

Подставим приведенные значения в уравнение и помня, что эрг = дин·см, получим $\Pi_e = 22,5 \cdot 10^{-8}$ дин/ h^2 .

По экспериментально найденным толщинам граничного слоя воды на каолините при различных давлениях набухания была построена зависимость $\Pi_e(h)$, представленная на рис. 4. Отметим близость полученного графика к зависимости $\Pi_e(h)$ для водной прослойки между двумя полированными пластинками плавленного кварца [13] и прослойки воды между скрещенными цилиндрами, покрытыми слюдой мусковитом [14].

Нижняя часть кривой рис. 4 до $h \geq 5$ нм описывается электростатической составляющей расклинивающего давления, после $h \leq 5$ нм кривая резко идет вверх, что объясняется влиянием структурной составляющей на характер зависимости $\Pi_e(h)$.

Для анализа структурной составляющей расклинивающего давления обработку экспериментальных данных проводили в координатах $\lg P_m(h_1)$, где P_m – экспериментальное давление набухания, г/см²; h_1 – толщина гидратной оболочки каолинита, нм. Полученные результаты представлены на рис. 5. Видно, что эксперимент хорошо описывается двойной экспонентой $\Pi_s = K_1 \exp(-h_1/l_1) + K_2 \exp(-h_1/l_2)$, где K и l – константы, связанные соответственно с ориентационной упорядоченностью дипольных молекул воды и длиной корреляции [12].

Ход зависимости $\Pi_s(h_1)$ подобен закону спада структурных сил отталкивания с толщиной прослойки водных растворов хлоридов щелочных металлов между поверхностями слюды, исследованному в [15 – 17].

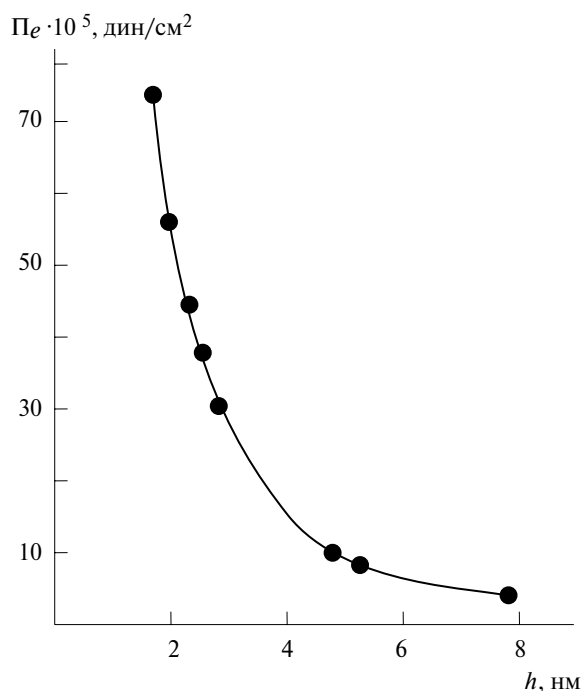


Рис. 4. Зависимость электростатической составляющей расклинивающего давления P_e от толщины граничного слоя воды на поверхности каолинита.

При малых толщинах гидратных слоев ($h_1 < 2$ нм) параллельная упаковка пластинчатых частиц минерала может быть нарушена. Поэтому при определении константы K_1 первые две точки на зависимости $\lg P_m(h_1)$, соответствующие толщинам $h_1 = 0,025 - 0,075$ нм (см. рис. 5), не принимали во внимание. Полученные значения $K_1 = 1,2 \cdot 10^7$ дин/см² и $l_1 = 0,38$ нм удовлетворительно совпадают с имеющимися в [12, 13] сведениями для прослоек воды между пластинками мусковита и кварца.

С использованием данных рис. 5 были также оценены константы K_2 и l_2 , равные соответственно $3,1 \cdot 10^4$ дин/см² и 6,6 нм. Они относятся к внешней части структурного бислоя связанной воды. Константа l_2 согласуется с толщиной измененного слоя воды, равной 7,5 нм, вблизи поверхности частиц Na- и Li-монтмориллонита, полученной методом ЯМР высокого разрешения [18].

Из-за заметного влияния электростатической составляющей расклинивающего давления P_e для толщин связанной воды $> 3,0$ нм рекомендуется (см., например, [15, 19]) из данных структурной составляющей вычлнить величину P_e . Это позволяет более точно определить значения констант K_2 и l_2 .

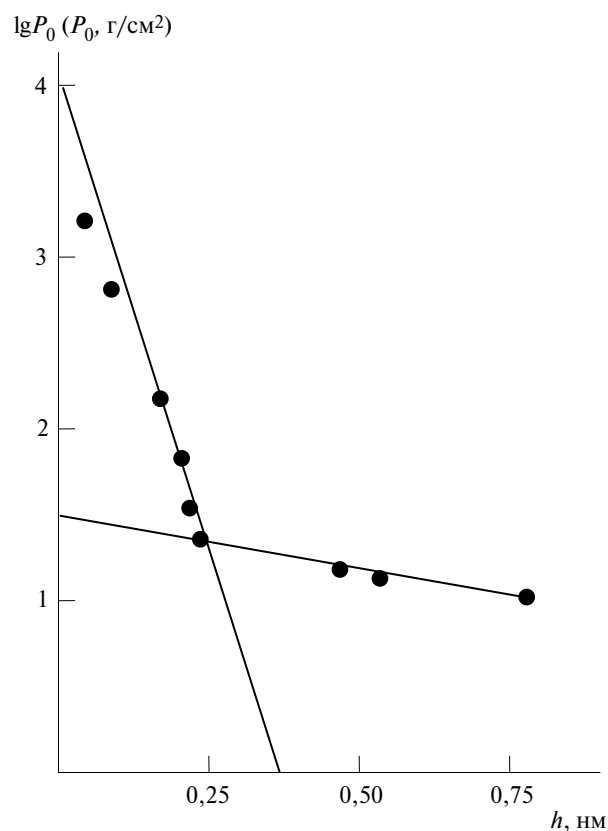


Рис. 5. Линеаризация зависимости давления набухания P_0 в координатах уравнения структурной составляющей расклинивающего давления $P = K \cdot \exp(-h/l)$.

Для данного обсуждения, однако, не столь важно уточненное определение констант, сколько понимание того факта, что квалифицированные сведения, полученные методом набухания для силикатов со слоистой структурой, могут служить надежной основой для использования и развития теории ДЛФО применительно к дисперсным системам.

Обобщенная теория ДЛФО содержит три составляющих расклинивающего давления: $\Pi(h) = \Pi_e + \Pi_s + \Pi_m$, где третий член представляет молекулярную составляющую. Ее расчеты проанализированы в ряде публикаций (см., например, [12]). Поэтому приведем только оценку значения Π_m для двух толщин в системе слоистый силикат – вода, составляющих 2 и 3 нм. Расчет выполнен с применением формулы $\Pi_m = A/12 \pi h^3$, где A – постоянная молекулярных сил притяжения (постоянная Гама-

кера), равная 10^{-20} Дж [14]. Для $h_1 = 2$ нм Π_m составляет $0,3 \cdot 10^6$, а для $h_1 = 3$ нм $\Pi_m = 10^5$ дин/см².

В то же время электростатическая составляющая расклинивающего давления для этих толщин (2 и 3 нм) равна соответственно $0,6 \cdot 10^6$ и $25 \cdot 10^5$ дин/см², что даже без учета структурных сил выше молекулярной составляющей, и свидетельствует о преобладании сил отталкивания в системе каолинит – вода над силами притяжения.

Выводы. Таким образом, доказано, что кривые кинетики набухания структурно-совершенного каолинита в воде описываются в рамках теории ДЛФО. При толщине гидратного слоя $h_1 \leq 2,5$ нм набухание каолинита регулируется в основном структурной и молекулярной составляющими расклинивающего давления; при $h_1 = 2,5 - 5$ нм набухание определяется совместным действием структурных и электростатических сил; при $h_1 > 5$ нм оно регулируется в основном электростатической составляющей расклинивающего давления.

Резюме. Для шаруватих силікатів з чітко вираженою пластинчастою формою частинок запропоновано метод вимірювання далекодіючих сил між частинками, заснований на вимірюванні кінетики набрякання з регульованим навантаженням. На прикладі структурно досконалого каолініту і спеціально розробленого приладу для вимірювання сил набрякання продемонстровано плідотворність запропонованого методу, який дає результати, порівнянні з іншими класичними методами, які застосовуються в теорії ДЛФО.

Yu.I. Tarasevich

APPLICATION OF DLVO THEORY FOR THE STUDY OF WATER BOUNDARY LAYERS NEAR THE SURFACE OF LAYER SILICATES

Summary

For layer silicates with well-defined lamellar particles shape, the method for measurement of long-range interparticle forces is proposed, based on the measurement of swelling kinetics under controllable load. For the structurally imperfect kaolinite taken as an example, using the device developed specially for the measurement of swelling forces, the validity of the proposed method is demonstrated, which provides the results compatible with other classical methods used in the DLVO theory.

Список использованной литературы

- [1] *Кульчицкий Л.И., Усьяров О.Г.* Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. – М.: Наука, 1981. – 178 с.
- [2] *Овчаренко Ф.Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. – К.: Изд-во АН УССР, 1961. – 292 с.
- [3] *Hinkley D.N.* // Proc. 11 th Natl. Conf. "Clays and Clay Minerals" (Oxford, 1963). – Oxford: Pergamon Press, 1963. – P. 229 – 235.
- [4] *Грибина И.А., Тарасевич Ю.И., Плюснина И.И., Белов Н.В.* // Вест. Моск. ун-та, Сер. Геол. – 1972. – № 6. – С. 32 – 39.
- [5] *Русько Ю.А.* Каолинизация и каолины Украинского щита. – К.: Наук. думка, 1976. – 160 с.
- [6] *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
- [7] *Куваева М.М., Фирсанов А.А., Гончарова Т.В., Климова Г.М., Алексеева Р.В., Панасевич А.А., Тарасевич Ю.И.* // Укр. хим. журн. – 1979. – **45**, №7. – С. 613 – 616.
- [8] *Панасевич А.А., Неминская Н.А., Тарасевич Ю.И.* // Там же. – 1984. – **50**, №9. – С. 936 – 939.
- [9] *А.с. 1081538 СССР, МКИ G 01 N 33/24 / А.А. Панасевич, Г.М. Климова, Н.А. Неминская, Ю.И. Тарасевич* – Опубл. 23.03 1984, Бюл. №11.
- [10] *Панасевич А.А., Неминская Н.А., Тарасевич Ю.И.* // Коллоид. журн. – 1987. – **49**, №6. – С. 1104–1110.
- [11] *Smalley M.* Clay Swelling and Colloid Stability. – London; New York: CRC Press, 2006. – 272 p.
- [12] *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Смачивающие пленки. – М.: Наука, 1984. – 160 с.
- [13] *Peschel G., Belouschek P., Muller M.M., Muller M.R., Konig R.* // Colloid and Polymer Sci. – 1982. – **260**, N4. – P. 444 – 451.
- [14] *Israelachvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. – New York: Acad. Press, 1985. – 296 p.
- [15] *Чураев Н.В.* // Коллоид. журн. – 1984. – **46**, №2. – С. 302 – 313.
- [16] *Pashley R.M.* // J. Colloid and Interface Sci. – 1981. – **83**, N2. – P. 531 – 546.
- [17] *Pashley R.M.* // Adv. Colloid and Interface Sci. – 1982. – **16**, Spec. Issue. – P. 57 – 62.
- [18] *Манк В.В., Суюнова З.Э., Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* // Докл. АН СССР. – 1972. – **202**, № 1. – С. 117 – 119.
- [19] *Чураев Н.В.* // Коллоидно-химические основы нанонауки. – К.: Академперіодика, 2005. – С.19 – 43.

Поступила в редакцию 10.12.2012 г.