

## О НАБУХАНИИ ГЛИН И ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

А.А.Веденов, Л.И.Третьякова

В рамках теории молекулярного поля для степени диссоциации противоионов рассмотрены закономерности ограниченного и неограниченного набухания глин и лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК).

Известно, что некоторые глины и ЛЖК при добавлении воды набухают ограниченно (водный промежуток между алюмосиликатными (АС) или амфифильными (АФ) слоями не превышает 15 – 20 Å), а некоторые – неограниченно; переход от ограниченного к неограниченному набуханию может происходить либо плавно, либо скачком. Ниже мы рассматриваем модель, позволяющую рассмотреть ряд закономерностей набухания ламеллярных фаз глин и ЛЖК.

1. Сила отталкивания двух соседних АС пластин глины или АФ двойных слоев ЛЖК (в дальнейшем – пластин) складывается из двух сил. Первая – это сила, связанная с втягиванием воды в приповерхностное электрическое поле диполей молекул пластин. Согласно [1 – 3] эту силу можно записать в виде

$$p_1 = v_0^{-1} (U_1 + U_2 \cos 2\pi l/d) \exp(-kl). \quad (1)$$

Здесь  $l$  – толщина водного слоя,  $1/k$  – длина "кристаллизации", характеризующая влияние пластины на воду,  $d$  – диаметр молекулы воды,  $v_0$  – ее объем, величины  $U_{1,2} \sim 1$  ккал/моль и зависят от детальной атомной структуры пластин и от близости температуры к точке замерзания воды.

Вторая сила – это осмотическое давление (ОД) диссоциированной части ионов пластин

$$p_2 = \alpha NT/l, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации,  $N$  – плотность ионов на пластинах<sup>1)</sup>.

Возможные расстояния  $l$  для глины или ЛЖК, находящихся в равновесии с раствором, имеющим ОД  $p$ , определяются равенством

$$p_1 + p_2 = p + |p_3|, \quad (3)$$

где  $p_3$  – давление Ван дер Ваальса (ВдВ) (для толстых пластин  $p_3 = -A/6\pi l^3$ ,  $A$  – постоянная Гамакера).

2. Энергия диссоциации ионов, связанных с пластинами, уменьшается с ростом  $l$ , вследствие увеличения энергии гидратации воды, окру-

<sup>1)</sup> При больших  $l$  нужно учесть перераспределение ионов в водном слое из-за взаимного отталкивания [3]; если присутствует внешний электролит, следует учесть дебаевскую экранировку [4].

жающей данный диссоциированный ион; с увеличением  $l$   $a(l)$  будет расти.

В качестве простейшего предположения о зависимости  $a(l)$  рассмотрим модель, в которой  $a$  пропорциональна среднему (по водному промежутку) значению величины  $1 - S$ , где параметр порядка  $S$  ( $0 < S < 1$ ) описывает степень упорядоченности воды, связанной сеткой водородных связей с АС [5] или АФ пластиной [6]:

$$a = c_1 (1 - \bar{S}), \quad \bar{S} = l^{-1} \int_{-l/2}^{l/2} S dx.$$

Далее, имея ввиду, что плавление воды близко к переходу второго рода, будем считать, что  $S$  удовлетворяет уравнению типа Орнштейна - Цернике

$$d^2 S / dx^2 = (\tau / a^2) S, \quad \tau = (T / T_{\text{пл}}) - 1,$$

где  $T_{\text{пл}}$  - температура плавления обычной воды,  $a \sim d$ . Если на пластинах  $S = 1$ , то  $S = (\text{ch } qx / 2) / (\text{ch } ql / 2)$ ,  $q = \sqrt{\tau} / a$ , и

$$a = c_1 [1 - (2 / ql) \text{th}(ql / 2)]. \quad (4)$$

3. Рассмотрим вначале случай  $p_3 = 0$  (физически это соответствует ситуации, когда  $p_3 \ll p$ ),  $U_2 = 0$ . Распад глины или ЛЖК на две фазы при набухании впервые произойдет, если будут выполнены условия  $\partial(p_1 + p_2) / \partial l = 0$ ,  $\partial^2(p_1 + p_2) / \partial l^2 = 0$ . Рассмотрим для простоты случай, когда  $k/q \gg 1$ . Тогда, разлагая  $p_1 + p_2$  вблизи точки  $l = l_0$ , в которой  $df/dl = 0$ ,  $f = a/l$ , получим ( $x = ql$ ,  $x_0 = ql_0$ )

$$p_1 + p_2 = (U_1 / v_0) \exp(-kl) + NT [f(x_0) + \frac{1}{2} f''(x_0) (x - x_0)^2 + \dots]. \quad (5)$$

Критическая точка для распада определяется равенствами

$$(-kU_1 / v_0) \exp(kx/q) + qNT f''(x_0) (x - x_0) = 0, \quad k/q = -(x - x_0)^{-1}. \quad (6)$$

Как видно из (6), при  $k/q \gg 1$  разложение (5) оказывается справедливым, и  $l$  в обеих появляющихся фазах действительно будет близко к  $l_0 = x_0 / q$ , а критическая плотность ионов на пластине равна

$$N_c = [-1 / f''(x_0)] (k/q)^2 (U_1 / v_0 T) \exp(-kx_0 / q).$$

Если выбрать  $a$  в виде (4), то  $x_0 = 1,6$ ,  $f'' = -0,2 c_1$ .

Таким образом, если  $N < N_c$ , то при набухании с понижением  $p$  глина или ЛЖК расслаиваются, появятся две фазы (которые можно назвать квазикристаллической ( $K$ ) и ламеллярной ( $L$ ), их периоды равны  $l_1$  и  $l_2$  соответственно); при  $N > N_c$  расслоения не будет, набухание будет плавным. При расслоении, как и для обычной ВдВ изотермы, должно вы-

полняться правило площадей (рис.1). Эти выводы качественно совпадают с экспериментом [3, 8].

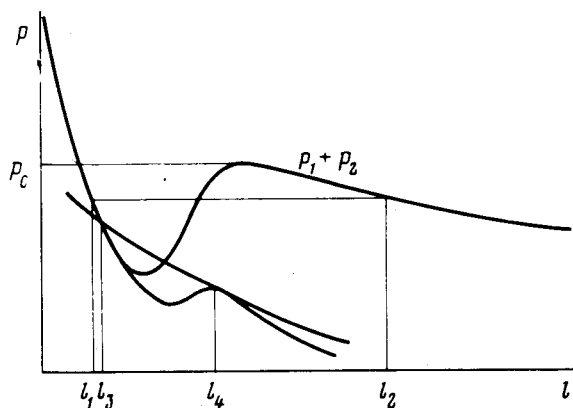


Рис. 1

4. Рассмотрим случай  $U_2 = 0, p = 0$ . Если диссоциации ионов нет, набухание при добавлении воды будет ограниченным [9]; когда количество воды превысит предельное (соответствующее толщине водного слоя  $l_3$ , см. рис.1), начнет отслаиваться чисто водная фаза.

Если диссоциация возможна, то в условиях термодинамического равновесия набухание при добавлении воды будет происходить в  $L$ -фазе до тех пор, пока ОД ионов в середине водного слоя не сравняется с ОД истинного раствора молекул ЛЖК в воде [10] или с силами притяжения между торцами и поверхностями (заряженными разноименно) пластин глины [4].

Скачкообразный переход от  $K$ - к  $L$ -фазе при набухании в растворе электролита можно вызвать понижением ионной силы (по Норришу, см. [11]) при этом радиус дебаевской экранировки увеличивается, ОД ионов в середине водного слоя растет [4], и при снижении концентрации электролита до критической кривая ВдВ сил притяжения  $|p_3|$  коснется кривой  $p_1 + p_2$  (а при дальнейшем понижении ионной силы – пересечет) в области  $L$ -фазы (точка  $l_4$  на рис.1).

Переход от  $K$ - к  $L$ -фазе можно вызвать также и нагревом [12]: при росте  $\alpha(\tau)$  может появиться точка пересечения кривых  $|p_3|$  и  $p_1 + p_2$ .

5. Осцилляции давления  $p_1$  ( $U_2 \neq 0$ ) приводят к появлению "полочек"  $l = \text{const}$  на кривых зависимости периода квазикристаллической структуры от ОД  $l = l(p)$  при набухании глин [11]. Различные  $K$ -фазы, соответствующие различным осцилляциям  $p_1$ , также могут сосуществовать в набухшей глине [11, 13]. (рис.2).

6. В случае глин диссоциация связанных с АС пластинами ионов при набухании приводит к уменьшению сжатия этих пластин (в их плоскости) недиссоциированными ионами [14] и, следовательно, к увеличению<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> При небольшом набухании  $a, b$  вначале падают с ростом толщины водного слоя из-за уменьшения эффекта распираия катионами гексагональных полостей АС пластин [15].

постоянных решетки  $a$ ,  $b$  (в плоскости пластин) с увеличением толщины водного слоя

$$\Delta b = -c_2(1 - a) = -c_2 + c_1c_2 [1 - (2/ql) \operatorname{th} ql/2],$$

в качественном соответствии с экспериментом [16].

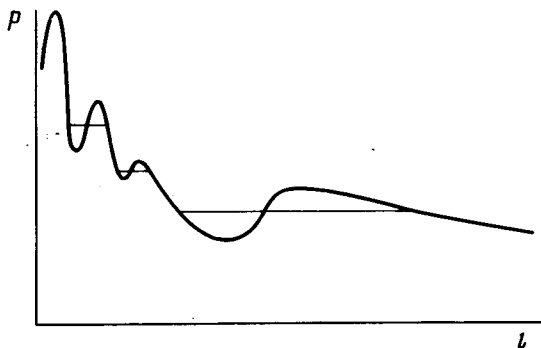


Рис. 2

7. Если  $L$ -фаза набухшей глины, подверженная действию внешнего давления  $p$ , находится в равновесии с водой, не находящейся под давлением, то предельное набухание с увеличением давления, в соответствии с (3), будет падать, и при давлении, превышающем критическое ( $p_c$  на рис.1),  $L$ -фаза исчезнет. Этот вывод согласуется с экспериментом по набуханию глины под давлением [17] (на опыте  $p_c \sim 10$  атм).

Поступила в редакцию  
6 июля 1981 г.

### Литература

- [1] Horn R.G., Israelashvili J.N. Chem. Phys. Lett., 1980, 71, 192.
- [2] Lane J.E., Spurling T.H. Chem. Phys. Lett., 1979, 67, 107.
- [3] Cowley A.C. et al. Biochemistry, 1978, 17, 3163.
- [4] Van Olphen H. An Introduction in Clay Colloid Chemistry, Wiley, 1977.
- [5] Бернал Дж.Д. Успехи химии, 1956, 25, 643.
- [6] Ekwall P. Advances in Liquid Crystals, 1978.
- [7] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- [8] Odom J.W., Low P.F. Clays and Clay Minerals, 1978, 26, 345.
- [9] Friberg S. ed Liotropic Liquid Crystals, Advances in Chemistry Series, 152, Washington, 1976.
- [10] Fontell K., J. of Colloids and Interf. Sc., 1973, 44, 318.
- [11] Браун Г. Ред. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, М.: Мир, 1965.

- [12] *Lagaly G., Stange H., Weiss A.* Kolloid Zs. and Z. Polymere, 1972, 250, 675.
- [13] *Cebula D.J. et. al.* Clays and Clay Minerals, 1979, 27, 39.
- [14] *Lahav N., Bresler E.* Clays and Clay Minerals, 1973, 21, 249.
- [15] *Eivish M.V. Tret'jakova L.I.* Clays and Clay Minerals, 1970, 8, 255.
- [16] *Ravina I., Low P.F.* Clays and Clay Minerals, 1972, 20, 109.
- [17] *Rhoades J.D., Ingvalson R.D., Stumpf H.T.* Soil. Soc. Amer. Proc., 1969, 33, 473.
-