

УДК 546.831:532.135

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

Ю.И. Сухарев, И.В. Антоненко
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 7 декабря 2001 г.

Введение

Ранее [1, 2] было установлено, что в гелях оксигидрата циркония образуются структуры близкие к жидкокристаллическому состоянию. В динамических условиях реология гелей определяет кинетику формирования структуры полимерной гелевой матрицы. В связи с этим представляют несомненный интерес термогравиметрические исследования образцов, которые соответствуют условиям максимумов и минимумов полной реологической кривой.

1. Экспериментальная часть

Гели оксигидрата циркония (ОГЦ) концентрации 65,77 ммоль/л синтезировали по методике, предложенной в работе [1], при температурах: $283 \pm 0,5$; $293 \pm 0,5$; $303 \pm 0,5$; $313 \pm 0,5$; $323 \pm 0,5$ К, вискозиметрические свойства изучали при тех же температурах. Реологические исследования выполняли на ротационном вискозиметре «Reotest–2» в системе коаксиальных цилиндров в течение 2 часов с шагом 5 минут. В ходе эксперимента был снят ряд кривых зависимости сдвигового напряжения от времени ($\tau = f(t)$) при постоянных скоростях сдвига. В литературе [3] полными реологическими кривыми (ПРК) называют графики зависимости скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) от сдвигового напряжения (τ) и зависимость вязкости (η) от скорости сдвига. Периодический характер зависимости $\dot{\gamma} = f(\tau)$ в переходной области полимеризационного структурирования геля наблюдался во всех экспериментах.

Образцы оксигидрата циркония (ОГЦ), отобранные в результате вискозиметрических измерений (после нахождения в измерительной головке вискозиметра в течение одного часа и соответствующие максимумам и минимумам ПРК), были исследованы термогравиметрически. Дериватограммы строили в виде зависимости DTA и TG от температуры нагрева печи. Для исследований использовали дериватограф Paulik–Paulik–Erdey 3434–С при линейном нагреве печи со скоростью 0,167 К/с (10 °С/мин).

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Из литературы известно [4], что для гидратированного диоксида циркония характерен один эндотермический эффект, который завершается при нагреве до температуры 663 К, и один экзотермический эффект при 683 К. Изучение кривых ДТА динамически структурированных образцов, соответствующих максимумам ПРК, показало наличие эндо– и экзоэффектов, которые различаются интенсивностью и шириной пиков, а также значительным температурным разбросом интервалов соответствующих термических эффектов.

Известно [5], что площадь пиков на кривой ДТА пропорциональна энергии, затраченной на дегидратацию или пропорциональна энергии, выделившейся при кристаллизации. Определим энергию первого эндотермического эффекта, который завершается при температуре 663 К как

изменение энтальпии ΔH дегидратации. Так как относительные значения данных величин были получены в повторяющихся и воспроизводимых условиях для всех образцов, то они сравнимы друг с другом. Поскольку образцы были приготовлены в одних и тех же условиях, то величины энтальпии являются функцией $\Delta H = f(\tau, t)$, то есть зависят от сдвигового напряжения и времени синтеза (времени нахождения геля в измерительной головке вискозиметра).

На рис. 1 представлены зависимости энтальпии и количество отщепленной воды k_{H_2O} (моль H_2O /моль ZrO_2) образцами геля в зависимости от приложенного сдвигового напряжения при температурах реологических исследований ($T_{исп}$) 283 и 303 К. Как видно на рис. 1, кривые ΔH и k_{H_2O} имеет периодический колебательный характер при увеличении сдвигового напряжения. Положение максимумов на этих кривых изменяется не всегда симбатно максимумам полной реологической кривой.

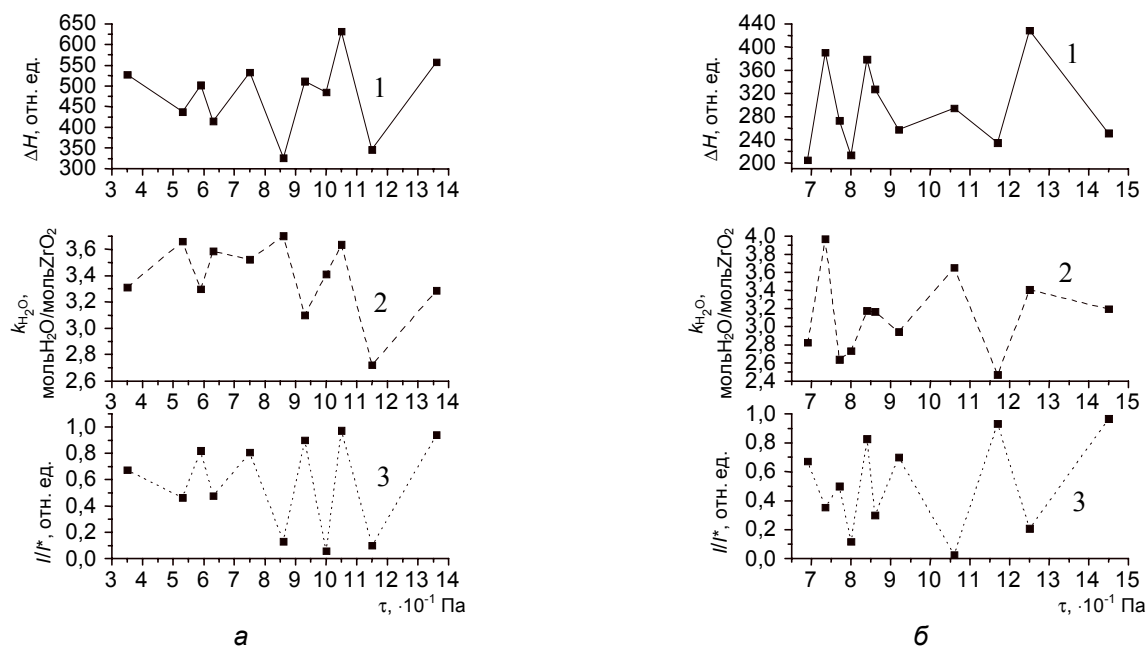


Рис. 1. Влияние сдвигового напряжения (τ) на параметры эндотермического эффекта $T_{исп} = 283$ (а) и 303 К (б):

1 — энтальпия дегидратации ΔH ; 2 — брутто-состав (k_{H_2O}); 3 — относительная интенсивность пика (I/I^*) для максимумов ПРК

При исследовании зависимостей изменения ΔH и количества отщепленной воды k_{H_2O} от сдвигового напряжения видно, что чем выше степень полимеризации оксигидратной матрицы, тем большее количество энергии необходимо затратить для ее разрушения и тем меньшее количество отщепленной воды обнаруживается. Таким образом, энтальпия дегидратации характеризует меру полимерной связанности молекул ОГЦ.

У образцов ОГЦ, полученных при $T_{исп} = 283$ К наблюдается практически полное соответствие сказанному: максимальные значения ΔH и минимальные значения k_{H_2O} на кривой отщепления воды характерны для образцов, соответствующих максимумам ПРК, что также говорит о высокой полимерной связанности этих гелей. Влияние сдвигового напряжения проявляется в том, что до средних значений τ ($8-9 \cdot 10^{-1}$ Па) величины изменения энтальпии дегидратации в точках минимумов ПРК уменьшаются, то есть уменьшается полимеризация этих гелей. При дальнейшем увеличении τ кривая изменения ΔH приобретает колебательный характер.

Изменения ΔH в точках максимумов ПРК при возрастании τ также носят колебательный характер. Изменение энтальпии дегидратации незначительно меняется в области средних значений τ ($6-10 \cdot 10^{-1}$ Па), а затем амплитуда изменений резко возрастает. В области средних значений τ отмечается перелом на кривой отщепления воды, то есть выше области средних значений τ максимумы ПРК характеризуются не только значительным изменением амплитуды ΔH , но и максимальными величинами изменения k_{H_2O} .

Изменение характера колебаний кривой ΔH с симбатного кривой ПРК на антибатный при средних значениях τ объясняется возникновением большого градиента концентраций в гелевой системе в результате действия сдвиговых напряжений, способствующих интенсификации процессов массовой дифференциации в геле, то есть процессов самоорганизации.

При увеличении температуры синтеза (см. рис. 1) кривые ΔH и k_{H_2O} симбатны друг другу и антибатны кривым ПРК, т. е. в данном случае наибольшей полимерной связанностью обладают гели, соответствующие минимумам на кривых ПРК. Учитывая, что в тонких пленках геля автоволновые процессы полимеризации приводят к образованию круговых концентрационных пейсмейкеров [2], можно связать их существование с колебательным характером изменения значений ΔH и k_{H_2O} .

Ранее [2] нами было обнаружено, что увеличение сдвигового напряжения приводит к уменьшению диаметра пейсмейкеров. На рис. 2 представлены изменения некоторых характеристик (рис. 2, а) геля а также изменения процентного содержания пейсмейкеров определенного диаметра (%D) (рис. 2, б), построенные по данным предыдущих исследований, в зависимости от сдвигового напряжения. Как видно из рис. 2, а с увеличением сдвигового напряжения средний радиус пейсмейкеров уменьшается, при этом уменьшается степень полимеризация геля, вследствие чего уменьшаются и значения энтальпии дегидратации. Но поскольку диаметры пейсмейкеров изменяются дискретно, для структуры любого образца характерен определенный набор различных типов пейсмейкеров, с возможным преобладанием пейсмейкеров одного типа. При этом изменение кривых ΔH и k_{H_2O} имеет колебательный характер.

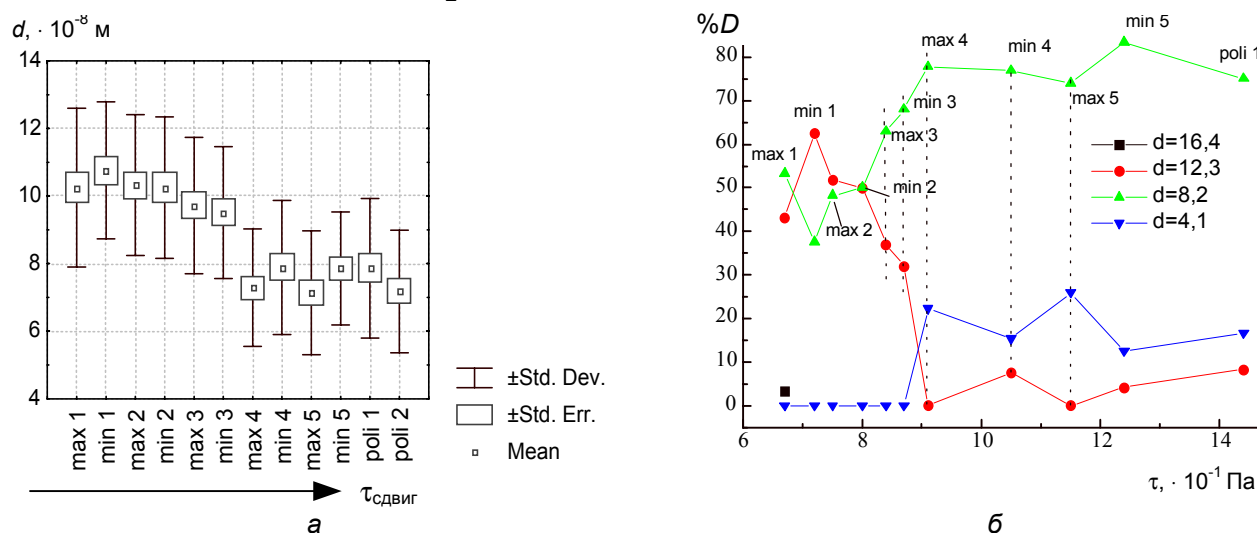


Рис. 2. Диаметры пейсмейкеров образцов ОГЦ при $T_{\text{исп}} = 303$ К для разных точек ПРК (а) и их процентное содержание в зависимости от напряжения сдвига (б):

min — минимумы; max — максимумы; poli — площадки насыщения на ПРК; Mean — статистическое среднее; \pm Std. Dev — стандартное отклонение; \pm Std. Err. — стандартная ошибка; d — диаметр

Сравнение кривых изменения ΔH на рис. 1, б и изменения процентного содержания пейсмейкеров (%D) на рис. 2, б образцов, полученных при $T_{\text{исп}} = 303$ К показывает, что эти кривые симбатны. Только в области средних значений τ ($8-9 \cdot 10^{-1}$ Па), где велико содержание пейсмейкеров диаметром $8,2 \cdot 10^{-6}$ м и $12,3 \cdot 10^{-6}$ м, обнаружено нарушение симбатности кривых ΔH и %D, что, вероятно, является следствием влияния на кривую изменения энтальпии дегидратации различных типоразмеров пейсмейкеров.

При сравнении данных представленных на рис. 2, б с ПРК (рис. 1, б, кривая 3) можно заметить, что результирующая кривая максимального процентного содержания пейсмейкеров (%D) для образцов, полученных при $T_{\text{исп}} = 303$ К, антибатна ПРК, то есть для минимумов ПРК характерны наибольшие значения %D.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: в тех случаях, когда кривая энтальпии дегидратации ΔH антибатна ПРК — структура геля содержит большое количество (порядка 80—90 %) пейсмейкеров одного диаметра, и образцы, соответствующие минимумам на ПРК, содержащие наибольшее их количество, обладают более высокой степенью полимерной связанности (значения ΔH максимальны). В тех случаях, когда кривая энтальпии дегидратации

ΔH симбатна ПРК — в структуре геля присутствуют пейсмекеры различного диаметра, причем количество пейсмейкеров каждого типоразмера достаточно велико.

Исходя из стержневой модели полимеризации [4] предположим, что несмотря на то, что сдвиговые напряжения способствуют упорядочению структуры геля, а, следовательно, и полимеризации, процессы деструкции при высоких напряжениях сдвига начинают преобладать над процессами полимеризации, то есть разорванные полимерные цепочки не успевают восстанавливаться. Размер полимерных фрагментов уменьшается и в гелевой системе появляется много концевых ОН-групп, что приводит к увеличению количества отщепленной воды. Уменьшение размеров полимерных фрагментов приводит также к уменьшению концентрационной неоднородности геля, что снижает интенсивность процессов полимеризации.

В тоже время при увеличении температуры синтеза усиливаются процессы разупорядочения, например, за счет броуновского движения молекул, что влияет на упорядочение гелевой матрицы, а, следовательно, и на степень полимеризации. Но сдвиговое напряжение оказывает более существенное влияние в процессе упорядочения молекул, чем разупорядочивающее влияние теплового движения полимерных фрагментов.

Экзотермические эффекты на кривых ДТА ОГЦ соответствуют переходу из аморфного геля состояния в кристаллическое. Морфология кристаллической фазы и жидкокристаллической мезофазы взаимосвязаны. Это проявляется в сильной зависимости свойств, определяемых структурой гелей (температура фазовых эффектов и теплота образования, их вискозиметрическая предыстория) и на кристаллической фазе.

На рис. 3 показаны зависимости изменения температуры максимума экзотермического эффекта и энтальпии кристаллизации от сдвигового напряжения образцов ОГЦ, полученных при различных $T_{исп}$. Как видно из рис. 3 изменение температуры и энтальпии кристаллизации имеет колебательный характер, причем кривая изменения температуры кристаллизации симбатна ПРК, а кривая изменения энтальпии антибатна. Это объясняется следующим образом. Известно [5], что энергия кристаллизации тем выше, чем более упорядоченная структура имеется. В случае неупорядоченных гелей какая-то часть энергии затрачивается на упорядочение системы, поэтому значение энтальпии кристаллизации таких образцов меньше. Температура максимума экзотермического эффекта для упорядоченных образцов поэтому должна быть ниже, чем для менее упорядоченных, так как процессы кристаллизации, происходящие в упорядоченных образцах, протекают легче и требуют меньшей степени перегрева. Следовательно, энтальпия кристаллизации является мерой степени упорядочения структуры оксигидрата.

Из рис. 3 видно, что наибольшим упорядочением обладают образцы, соответствующие минимумам на ПРК. Некоторое несоответствие между кривыми ПРК и изменения температуры и энтальпии кристаллизации для образцов, полученных при $T_{исп} = 303$ К, с нашими рассуждениями объясняется влиянием теплового движения молекул при упорядочении геля, а также разрушением структуры ОГЦ в процессе дегидратации.

Влияние сдвигового напряжения на упорядочение структуры геля образцов ОГЦ при $T_{исп} = 283$ К проявляется в увеличении энтальпии образцов, соответствующих минимумам ПРК (т. е. наиболее упорядоченных образцов), до средних значений τ ($6-7 \cdot 10^{-1}$ Па), а затем, с ростом сдвиговых напряжений к ее уменьшению, т. е. к уменьшению упорядоченности фрагментов геля. Утверждение, что для одних и тех же образцов уменьшение степени полимеризации, т. е. снижение значений ΔH дегидратации, происходит при одновременном увеличении степени упорядочения (или увеличении ΔH кристаллизации) не противоречат друг другу. Уменьшение степени полимеризации связано с уменьшением среднего диаметра пейсмейкеров и уменьшением их типового разнообразия. При дегидратации нарушается полимерная связанность молекул оксигидрата, но процессы диффузии в сухом ОГЦ при температуре дегидратации настолько замедленны, что упорядоченность в расположении молекул сохраняется. Изменение кривой значений энтальпии кристаллизации для минимумов ПРК свидетельствует о том, что разрушение во время термолиза пейсмейкеров небольшого диаметра (преобладающих в этих образцах) приводит к образованию наименее упорядоченной структуры.

Увеличение температуры реологических исследований, оказывает, по-видимому, значительное влияние, так как упомянутая закономерность нарушается тем сильнее, чем выше $T_{исп}$. В связи с этим энтальпия кристаллизации при более высоких $T_{исп}$ значительно ниже, чем при $T_{исп} = 283$ К, что объясняется стремлением системы к разупорядочению при увеличении $T_{исп}$.

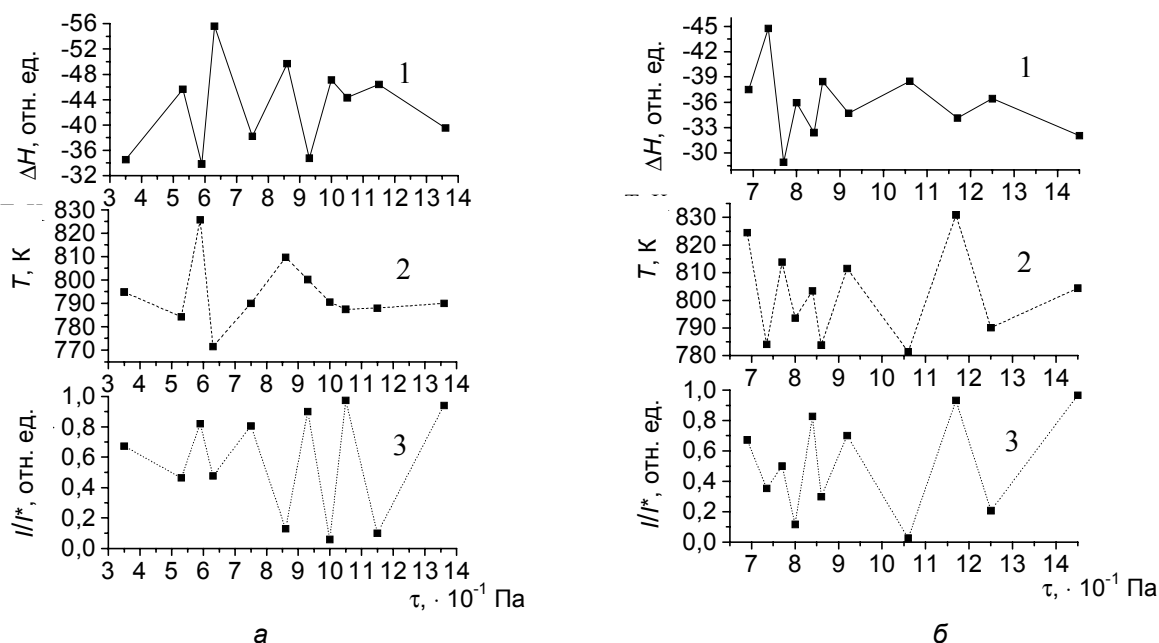


Рис. 3. Влияние сдвигового напряжения (τ) на параметры экзотермического эффекта образцов ОГЦ ($C = 65,8$ ммоль/л) при 283 (а) и 303 К (б):

1 — энтальпия; 2 — температура кристаллизации; 3 — относительная интенсивность пиков ПРК

Заключение

Исследованы особенности термических превращений образцов ОГЦ и их зависимость от параметров синтеза. Для всех исследованных образцов значения интервала температур эндотермических эффектов составляют — 363,7...417,5 К, а для экзотермических эффектов — 749,1...830,9 К. Показан колебательный характер изменения термогравиметрических характеристик, который определяется автоволновыми процессами полимеризации, протекающими в гелях при синтезе, во время реологических исследований.

Установлена корреляция между изменением термогравиметрических характеристик и формированием пейсмекеров при полимеризации ОГЦ. Увеличение параметров синтеза ($T_{исп}$ и сдвигового напряжения) приводит к снижению как разнообразия типов пейсмекеров, так и к уменьшению их среднего диаметра, но поскольку диаметр пейсмекеров изменяется дискретно, изменение одного из параметров синтеза приводит к колебательному характеру изменения параметров термических превращений оксигидратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Челябинской области (грант 01–03–96409).

Список литературы

1. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Антоненко И.В., Апаликова И.Ю. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журнал неорганической химии. — 1999. — Т. 44, № 6. — С. 917—924.
2. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Марков Б.А. Образование круговых автоволоковых пейсмекеров в тонкослойных оксигидратных системах тяжелых металлов // Известия ЧНЦ УрО РАН. — 1999. — № 3. — С. 48—53.
3. Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. — 128 с.
4. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 120 с.
5. Уэндланд У.У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978. — 528 с.
6. Лепп Я.Н. Периодический характер и воспроизводимость морфологических и сорбционных характеристик оксигидратов иттрия и гадолиния: Дисс. ... канд. хим. наук. — Челябинск: ЮУрГУ, 1998. — 230 с.