

УДК 546.641:532.783:541.182.644

## ИЗУЧЕНИЕ МЕЗОФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ГЕЛЯХ ОКСИГИДРАТА ИТТРИЯ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВЛИЯНИЮ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ, МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, Т.Г. Крупнова, О.В. Лужнова, Г.В. Платонова  
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 16 мая 2003 г.

### Введение

В работе [1] проведено детальное исследование реологических свойств гелей оксигидрата иттрия (ОГИ) и показано, что в зависимости от скорости сдвига и времени экспозиции в геле формируются различные типы жидкокристаллических структур — смектические, хиральные смектические и даже холестерические. Известно [2], что структурная вода в полимерной матрице оксигидратных гелей, представляющих собой гидратированные оксиды, фактически определяет строение системы. Связанная вода, входящая в состав оксигидрата, подразделяется на адсорбированную воду, связанную с каркасом геля водородной связью, и структурную воду. Интересно было бы проследить, как изменяется энергия связи воды в составе полимерной оксигидратной системы, и каким образом вода, выполняющая структурирующую роль, участвует в процессах формирования мезофаз в геле.

В данной работе методом термогравиметрии, объединенной с дифференциальным термическим анализом были исследованы гели ОГИ, подвергнутые влиянию сдвиговых деформаций в ходе реологического эксперимента.

### 1. Экспериментальная часть

Для исследования оптических свойств под воздействием деформации сдвига использовали свежеприготовленные гели ОГИ с концентрацией 0,003 моль/л (концентрация по иттрию), синтезированные методом щелочного осаждения из раствора нитрата иттрия. Осаждение велось 1 М раствором гидроксида натрия при  $\text{pH} = 9,7$ . После приготовления гели выдерживали в течение 30 мин., затем маточник декантировали. Конечный объем пробы составлял 10 мл. Соотношение Т/Ж в гелевой системе выдерживали постоянным и равным 2/1. Гели синтезировали в термостате при температуре  $303,0 \pm 0,5$ , их реологические свойства изучали при той же температуре, соблюдая изотермический режим.

Свежеприготовленные гели ОГИ подвергали воздействию деформации сдвига в системе коаксиальных цилиндров ротационного вискозиметра «Rheotest-2».

Образцы геля ОГИ в воздушносухом состоянии изучали методом термогравиметрии, объединенной с дифференциальным термическим анализом, на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey 3434–С при скорости нагрева печи  $0,167 \text{ K/s}$  ( $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ ). На основании дериватографических данных определяли: количество ступеней термолиза —  $i$ , температуру максимума дегидратации  $i$ -й ступени —  $T_i$ , количество отщепляемой воды в интервале  $i—k_i$ , брутто-состав образцов  $k$ , а также относительную энтальпию дегидратации  $i$ -й реакции —  $\Delta H_i$  [3].

## 2. Результаты и их обсуждение

В работе [1] показано, что при длительном выдерживании геля ОГИ в системе коаксиальных цилиндров реотеста можно получить однородно ориентированный образец. В поле сдвига молекулы полимерного оксигидрата иттрия располагаются так, что их директор в пристенном слое образует прямой угол со стенкой цилиндра. По мере удаления от стенки возможно формирование специфических «полосатых» текстур, молекулы в соседних областях которых ориентированы под определенным углом к направлению сдвига. В зависимости от скорости сдвига и времени экспозиции рождаются определенные значения угла между соседними полосами и направлением сдвига.

Полученные после реологического эксперимента образцы геля ОГИ были собраны, высушены на воздухе до воздушно-сухого состояния и исследованы методом термического анализа (рис. 1).

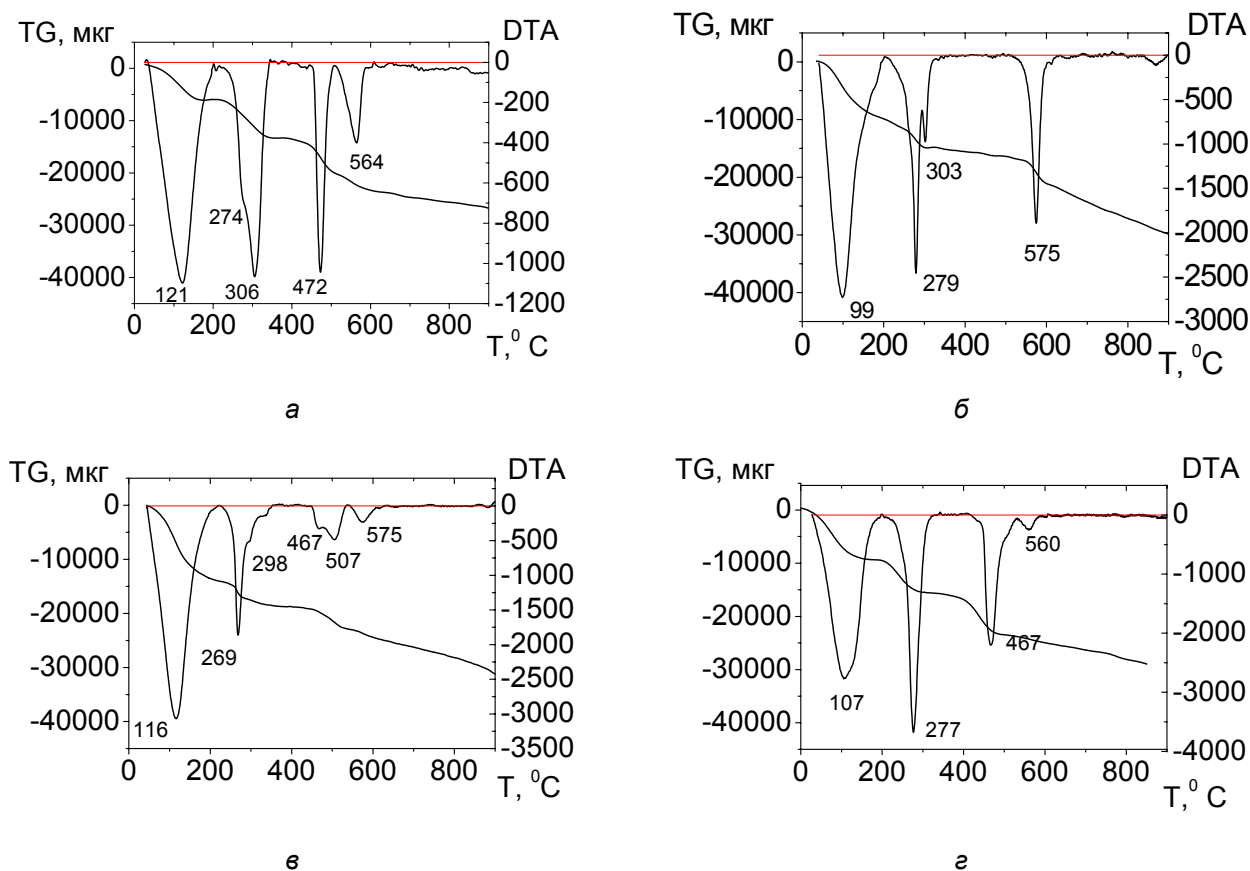


Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа и термогравиметрии гелей оксигидрата иттрия, полученных

а — без воздействия сдвига; б — скорость сдвига —  $1,5 \text{ с}^{-1}$ ; в — скорость сдвига —  $72,9 \text{ с}^{-1}$ ; г — скорость сдвига —  $656 \text{ с}^{-1}$

Дегидратация образцов ОГИ протекает ступенчато и сопровождается эндотермическими максимумами в трех интервалах температур: менее  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $270\text{—}310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $460\text{—}600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . На первом этапе наблюдается один максимум дегидратации при температуре ниже  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , происходит отщепление адсорбированной воды [2]. На втором и третьем этапах при более высоких температурах происходит отщепление связанной воды. Можно выделить три основных типа связанной воды: аква-группы, гидроксо-группы и ол-связи [4]. Атомы иттрия соединенные ол- и гидроксо-связями образуют каркас полимерной цепочки. Аква-группы насыщают свободные координационные возможности атомов иттрия и заполняют пространство между полимерными цепочками. Координированная вода отщепляется на втором этапе, а связанная гидроксо-группами и мостиковыми оловыми группами в последнюю очередь.

Существует некоторый набор характеристических температурных интервалов, соответствующих ступеням дегидратации гелей ОГИ (табл. 1). Этап 1 — 99—130 °С, этап 2 — 263—279 °С, 293—304 °С, этап 3 — 467—489 °С, 498—547 °С, 560—576 °С. При этом на последних двух этапах та или иная ступень дегидратации может отсутствовать. Количество ступеней дегидратации образцов, полученных под действием различных напряжений сдвига, изменяется как между собой, так и по сравнению с образцом не подвергавшимся сдвиговым деформациям, синтезированным в тех же условиях (табл. 2).

Таблица 1

**Температуры дегидратации образцов гелей ОГИ  
в зависимости от приложенной скорости сдвига**

Скорость приложенного сдвига, $\text{с}^{-1}$	Температура максимума дегидратации ( $T$ ), °С					
	1 этап	2 этап		3 этап		
	1	2	3	4	5	6
1,5	99	279	303	—	—	575
2,7	114	269	293	489	—	576
3,0	114	274	303	—	—	577
8,1	123	275	—	470	—	566
9,0	117	275	300	486	—	577
13,5	120	272	—	472	—	567
40,5	119	281	—	468	—	563
48,6	108	263	—	468	—	562
72,9	107	—	298	467	547	—
81,0	114	272	—	468	526	570
121,5	118	—	304	—	—	571
145,8	116	269	298	467	507	575
218,7	112	270	298	—	498	585
364,5	108	271	—	—	504	585
437,4	130	—	300	—	505	574
656,0	107	277	—	467	—	560
1312	113	268	—	471	—	571

Общее же количество отщепляющейся воды на последних двух этапах мало изменяется (рис. 2, кривые 2, 3), основной вклад в колебание брутто-состава вносит адсорбированная вода, что хорошо прослеживается в аналогичности изменения брутто-состава образцов (рис. 2, кривая 4) и количества отщепляющейся на первом этапе воды (рис. 2, кривая 4). Следовательно, происходит переход связанной воды от одного типа к другому, причем в зависимости от того выше или ниже температура дегидратации, соответственно прочнее или слабее связь воды с полимерной матрицей геля. Так у образцов, подвергшихся сдвиговой деформации со скоростью выше  $72,9 \text{ с}^{-1}$ , интервал 467—489 °С смещается в сторону больших температур — 498—547 °С, а затем при высоких скоростях сдвига вновь возвращается в область низких температур.

Интересно, что аналогично от скорости сдвига зависит характер изменения вязкости образца геля ОГИ (рис. 3). При некоторой критической скорости сдвига на зависимости вязкости от времени (рис. 3) появляется максимум связанный с пределом прочности структуры. После критической скорости деформации величина возникающего сдвигового напряжения приводит к быстрому разрыву связей между отдельными полимерными фрагментами, гель приобретает свободу перемещения и вязкость уменьшается [1]. При этом рвутся водородные связи между ОН-группами и аква-группами. Часть координированной воды превращается в ОН-группы, а часть

ОН–групп, в результате сближения и перестройки макромолекул, переходит в мостиковые ол–группы. При больших скоростях сдвига вязкость системы во времени уменьшается. При этом полимерные фрагменты подвергаются все большей деструкции, происходит уже разрыв цепей, мостиковые связи разрушаются и становятся концевыми ОН–группами, которые отщепляются при более низких температурах.

Таблица 2

**Относительные энтальпии дегидратации образцов гелей ОГИ  
в зависимости от приложенной скорости сдвига**

Скорость приложенного сдвига, $\text{с}^{-1}$	Относительная энтальпия дегидратации ( $\Delta H$ )					
	1 этап		2 этап		3 этап	
	1	2	3	4	5	6
1,5	20,15	11,47	32,35	—	—	6,95
2,7	33,16	12,35	—	4,02	—	4,36
3,0	24,58	11,08	17,84	—	—	2,01
8,1	18,71	10,41	—	2,76	—	3,66
9,0	21,36	10,80	16,07	4,67	—	3,11
13,5	20,32	13,78	—	1,98	—	7,39
40,5	24,15	15,31	—	8,34	—	4,85
48,6	16,98	14,45	—	6,02	—	4,56
72,9	10,28	—	12,13	7,65	5,66	—
81,0	18,71	10,85	—	—	6,65	3,67
121,5	25,53	—	5,23	—	—	6,91
145,8	16,96	9,55	—	—	5,64	3,37
218,7	20,87	15,51	—	—	7,39	2,82
364,5	23,11	14,75	—	—	8,45	4,78
437,4	12,76	—	15,81	—	4,46	4,86
656,0	23,36	18,24	—	9,41	—	4,97
1312	24,25	11,95	—	2,89	—	5,68

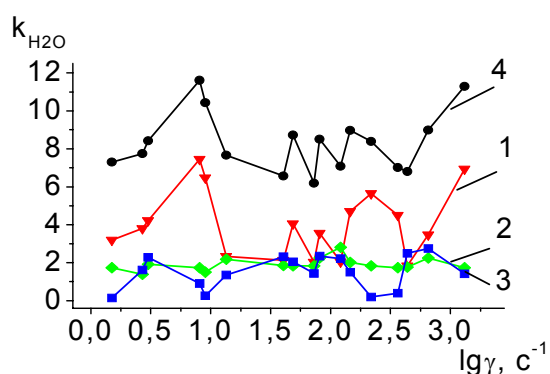


Рис. 2. Количество молей отщепившейся воды  
1 — первый этап; 2 — второй этап; 3 — третий этап;  
4 — бруто-состав

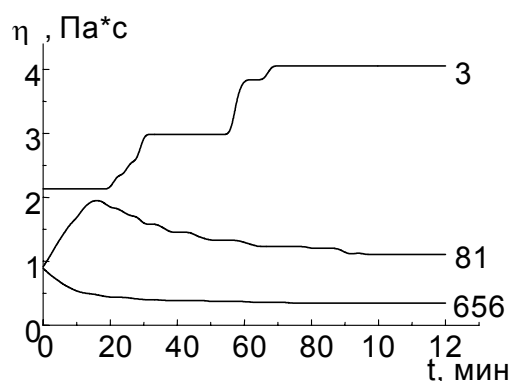


Рис. 3. Изменение вязкости геля оксигидрата иттрия во времени при различных скоростях сдвига сдвига (цифры у кривых означают  $\gamma$  в  $\text{с}^{-1}$ )

Как видно из рис. 2 количество адсорбированной влаги периодически изменяется с изменением скорости сдвига. В гелях ОГИ формируются структуры со слоевой упорядоченностью. Вода будет сорбироваться между слоями макромолекул и ее количество будет зависеть от плотности слоев, которая также изменяется периодически [1].

На втором этапе наблюдаются две близких по значению температур дегидратации ступени (рис. 1). При температуре 263—279 °С отщепляется вода связанная водородными связями и находящаяся в межплоскостном пространстве между слоями полимерных макромолекул [4], а при температуре 293—304 °С — координированная вода. Причем если в образце, не подвергшемся реологическому воздействию, эти два пика перекрываются, то есть отличие между этими двумя видами воды практически отсутствует, и первый максимум слабо выражен, то после воздействия деформации сдвига межплоскостной воды становится гораздо больше. Так как образец становится более структурированным, в нем формируются смектические мезофазы и координированная вода перемещается в межслоевое пространство.

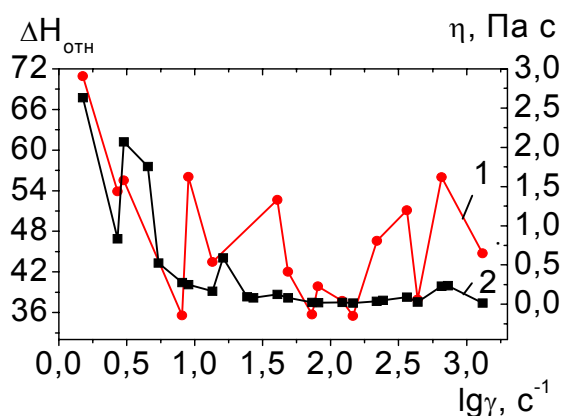


Рис. 4. Зависимость от величины скорости сдвига

1 — относительной энтальпии дегидратации образца геля ОГИ, 2 — динамической вязкости геля ОГИ

В работе [1] отмечается, что в области низких скоростей сдвига для гелей оксигидрата иттрия наблюдается резкое увеличение вязкости с возрастанием скорости сдвига и такое же резкое снижение при дальнейшем увеличении скорости сдвига. По мере увеличения скорости максимумы вязкости становятся все менее интенсивными (кривая 2 на рис. 4). Такое изменение вязкости хорошо коррелирует с изменением общего относительного эндотермического эффекта от отщепления воды, входящей в состав образцов геля ОГИ (рис. 4). Относительная энтальпия имеет физический смысл относительной силы взаимодействия воды с атомом иттрия, входящим в состав полимерной макромолекулы. Вода определяет структуру геля ОГИ, а следовательно сила ее взаимодействия характеризует степень структурированности образца. Чем более структурирован образец, тем выше его вязкость. При низких скоростях сдвига процессы мезофазообразования более выражены, так как практически отсутствуют процессы деструкции, вызванные механическим воздействием на систему геля. При дальнейшем увеличении скорости сдвига, процессы деструкции усиливаются, тонкая структура геля разрушается, вязкость падает.

## Заключение

Методами термического анализа изучено участие воды в процессах мезофазообразования гелей оксигидрата иттрия на примере образцов подвергнутых воздействию сдвиговых деформаций. При сопоставлении характеристических температур дегидратации, брутто-состава образцов, распределения различных типов воды с данными реологического эксперимента произведена оценка степени структурированности и процессов мезофазообразования в гелях оксигидрата иттрия.

**Список литературы**

1. Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г. Егоров Ю.В. Мезофазоподобность и реологические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2001. Вып. 4. С. 88—94.
2. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 119 с.
3. Уэндланд У.У. — Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 528.
4. Лепп Я.Н., Сухарев Ю.И. О закономерностях термической дегидратации оксигидратов некоторых редкоземельных элементов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 1999. Вып. 2. С. 77—82.