

УДК 546.641:532.783:541.182.644

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ИТТРИЯ

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

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 29 июля 2003 г.

Введение

В предыдущих работах [1, 2] нами было обнаружено, что в неорганических полимерных гелевых системах оксигидрата иттрия (ОГИ) возможно формирование различных по типу жидкокристаллических структур: смектических и, возможно, холестерических. Известно [3], что электрические и магнитные поля влияют на структуру мезофаз классических органических жидких кристаллов. В работе [4] при изучении оптических свойств свежесозданных гелей оксигидрата иттрия нами были выявлены аналогичные эффекты, в частности переход Федерикса.

В данной работе изучены процессы протекающие в твердых высушенных гелеобразных образцах оксигидрата иттрия под действием статического магнитного поля.

1. Экспериментальная часть

Гели ОГИ получали осаждением аммиаком ($0,095\text{--}0,098\text{ г/см}^3$) из раствора нитрата иттрия в реакторе объемом 5 литров при постоянном перемешивании. Время синтеза составляло 2 часа. Количество нитрата иттрия (n , моль) варьировали в пределах $0,035\text{...}0,09$ моль, а pH синтеза — $9,0\text{...}10,0$. Маточный раствор декантировали, полученные гели отфильтровывали и медленно сушили в течении 3...6 месяцев. Полученные образцы гранулировали, получая фракцию $0,3\text{...}1,0$ мм.

Образцы геля ОГИ в воздушно–сухом состоянии изучали методами дифференциально–термического и термогравиметрического анализа на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey 3434–С при скорости нагрева печи $0,167\text{ К/с}$ ($10\text{ }^\circ\text{C/мин}$). На основании дериватографических данных определяли: количество ступеней термолиты — 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 — ΔH_i [5].

В работе исследовали изотермическое концентрационное равновесие образцов гелей ОГИ в растворах нитрата иттрия, то есть получали функциональную зависимость $\Gamma=f(C_p)$ (где Γ — величина, отражающая изменение количества иона Y^{3+} в растворе, вызванное одним граммом оксигидрата, ммоль/г, C_p — равновесная концентрация ионов иттрия в системе). pH среды выбрали равным $5,5\text{...}6,0$. Интервал изменения концентраций сорбата $0,01\text{...}0,10$ моль/л с шагом $0,01$ моль/л. Ионная сила в растворах сорбата различной концентрации поддерживалась постоянной путем введения раствора фоновое электролита — $0,6\text{ М}$ раствора

нитрата калия. Навески воздушно–сухого геля ОГИ массой $2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-7}$ кг приводили в контакт с 25 мл сорбата при перемешивании на встряхивателе. Время контакта составляло 24 часа.

Концентрации ионов Y^{3+} определяли методом титрования с комплексом — III в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Величину рН среды определяли с помощью цифрового универсального иономера И–120,2.

Статические электрические и магнитные поля создавали специально сконструированными для проведения данных исследований приборами. Напряженность магнитного поля составляла 77985,95 А/м. Время воздействия магнитного поля на воздушно–сухой образец ОГИ составляло 24 часа. Напряженность электрического поля составляла $2M10^5$ В/м. Время воздействия электрического поля на воздушно–сухой образец ОГИ составляло 4 часа.

При исследовании влияния электромагнитного излучения на гели ОГИ образец помещали тонким слоем в кварцевую чашку и располагали на расстоянии 1 м от бактерицидной лампы, что позволяло избежать нагревания образца в процессе облучения. Каждое облучение длилось 30 минут.

2. Результаты и их обсуждение

Были исследованы изотермические концентрационные равновесия образцов гелей ОГИ в растворах нитрата иттрия. На рис. 1 представлены в сравнении изотермы сорбции до и после воздействия поля. Можно наблюдать общее увеличение сорбционной емкости образцов подвергшихся воздействию, по сравнению с изотермами сорбции, для исходных образцов гелей ОГИ.

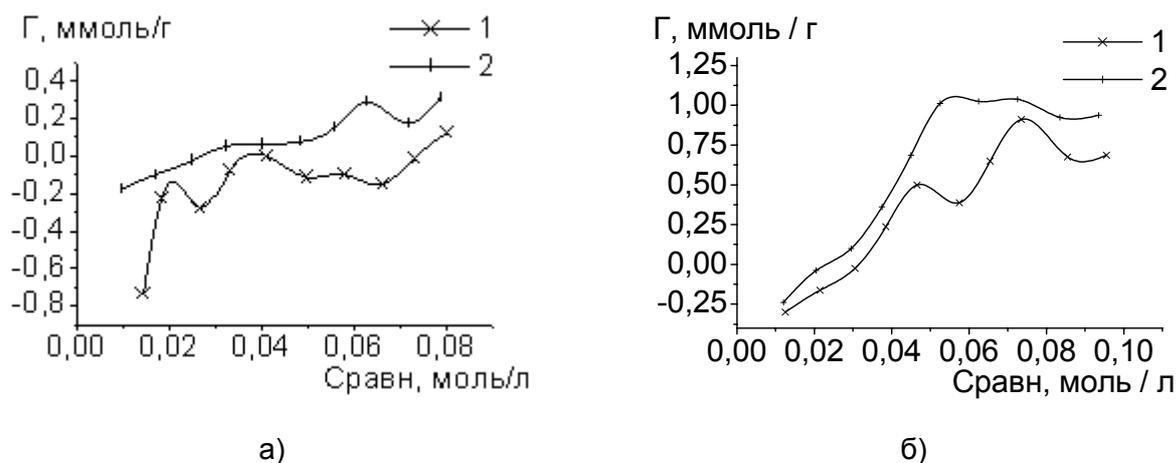


Рис. 1. Изотермы сорбции образцов гелей ОГИ:

а — $pH_{синт} = 9,75$; $n = 0,050$ моль; б — $pH_{синт} = 9,05$; $n = 0,090$ моль: 1 — до воздействия магнитного поля; 2 — после воздействия магнитного поля

В процессе изучения сорбционных свойств гелей воздушно–сухой гель оксигидрата иттрия приводят в контакт с раствором нитрата иттрия. Если в системе преобладают процессы наращивания полимерной цепи, то наблюдается сорбция ионов иттрия (+3) из сорбата. Если преобладают процессы деструкции, то гель пептизирует, и значения сорбционной емкости на изотермах сорбции отрицательны. Поскольку данная система неравновесна и в ней протекают как те, так и другие процессы, то для гелей оксигидрата иттрия характерны волнообразные периодические изотермы сорбции. Один и тот же образец в условиях эксперимента и сорбирует и пептизирует в зависимости от равновесной концентрации ионов иттрия (+3) в растворе сорбата.

Из рис. 1 видно, что после воздействия магнитного поля сорбционная активность гелей увеличилась. Для образца синтезированного при $pH_{синт} = 9,75$; $n = 0,050$ моль изотерма сорбции

лежит как в области пептизации (отрицательных значений сорбции), так и в области сорбции (т.е. в области положительных значений сорбционной емкости). После воздействия магнитного поля максимальное значение сорбции изменяется от 0,12 ммоль/г до 0,33 ммоль/г. А для образца, синтезированного при $pH_{\text{синт}} = 9,05$; $n = 0,090$ моль это значение возрастает от 0,91 до 1,04 ммоль/г. Если до воздействия магнитного поля, образцы большей частью пептизировали при контакте с раствором одноименных ионов, после же воздействия, изотерма сорбции значительно смещается в область положительных значений сорбционной емкости. Сорбционно неактивные образцы гелей ОГИ после воздействия поля приобретают сорбционную активность по отношению к одноименным ионам.

Отметим, что аналогичный эффект обнаружен после воздействия на оксигидратные гели иттрия электрического поля и электромагнитного УФ-излучения (рис. 2). При воздействии и электрического и магнитного поля, наблюдается один и тот же эффект. Литературные данные [3, 4] подтверждают, что электрическое и магнитное поле одинаково воздействует на вещества с жидкокристаллическим строением.

Для того, чтобы проследить как изменяется сорбционная емкость гелей ОГИ со временем, были изучены изотермы сорбции образцов через 30 суток после воздействия на них магнитного поля. Оказалось (рис. 3), что способность сорбировать ионы иттрия из раствора сорбата по мере старения геля снижается. Для образцов (рис. 3), изотермы сорбции после 30 суток старения, сместились по направлению к исходным значениям, в область отрицательных величин сорбции.

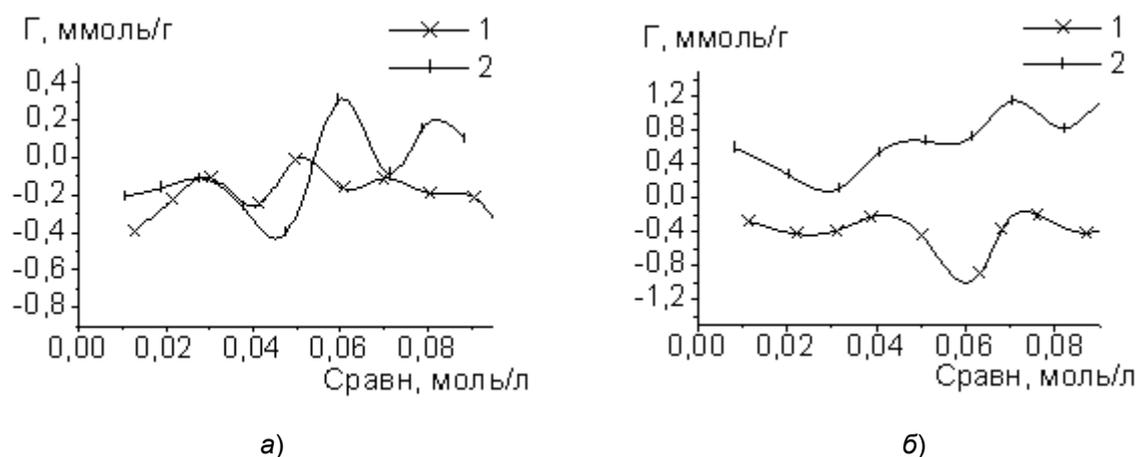


Рис. 2. Изотермы сорбции образцов гелей ОГИ:

а — $pH_{\text{синт}} = 7,00$; $n = 0,090$ моль: 1 — до воздействия электрического поля; 2 — после воздействия электрического поля; б — $pH_{\text{синт}} = 9,45$; $n = 0,080$ моль: 1 — до воздействия ультрафиолетового излучения; 2 — после воздействия ультрафиолетового излучения

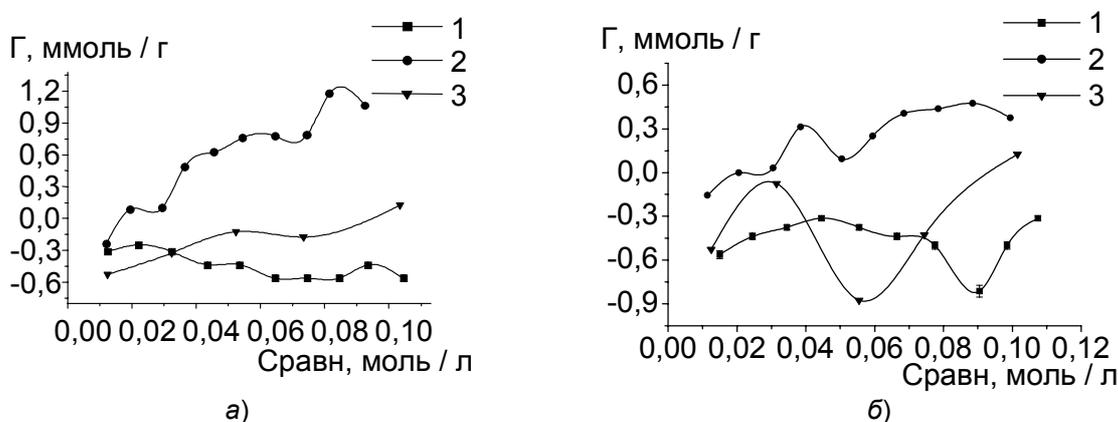


Рис. 3. Изотермы сорбции образцов гелей ОГИ:

а — $pH_{\text{синт}} = 9,75$; $n = 0,070$ моль; б — $pH_{\text{синт}} = 9,45$; $n = 0,090$ моль 1 — до воздействия магнитного поля; 2 — сразу после воздействия; 3 — через 30 суток после воздействия магнитного поля

В данной работе были более детально изучены процессы, происходящие в образцах гелей ОГИ под воздействием магнитного поля. Для анализа изменений в строении гелей ОГИ был использован метод дифференциального термического анализа (рис. 4) и термогравиметрии. Данный метод позволяет оценить состояние структурной воды в полимерной матрице оксигидратных гелей, представляющих собой гидратированные оксиды. Вода же, входящая в состав рентгеноаморфных образцов ОГИ, фактически определяет строение системы [5].

Дегидратация образцов гелей ОГИ протекает ступенчато и сопровождается эндотермическими максимумами в трех интервалах температур: менее 150 °С (1 этап), 230...480 °С (2 этап), 500...700 °С (3 этап). На первом этапе наблюдается один максимум дегидратации — при температуре ниже 150 °С, происходит отщепление адсорбированной воды [5]. 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 [5]. 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 и концевые ОН — группы отщепляются на втором этапе, а вода связанная гидроксо-группами, внутри полимерной молекулы, и мостиковыми оловыми группами — в последнюю очередь.

Существует некоторый набор характеристических температурных интервалов, соответствующих ступеням дегидратации гелей ОГИ. Степень 1 — 98...135 °С; 2 степень — 205...270 °С, 3 степень — 300...330 °С, 4 степень — 360...390 °С, 5 степень — 405...480 °С, 6 степень — 520...550 °С; 7 степень — 560...600 °С и 8 степень — 645...700 °С. При этом на последних двух этапах в зависимости от условий синтеза образца геля ОГИ та или иная степень дегидратации может отсутствовать.

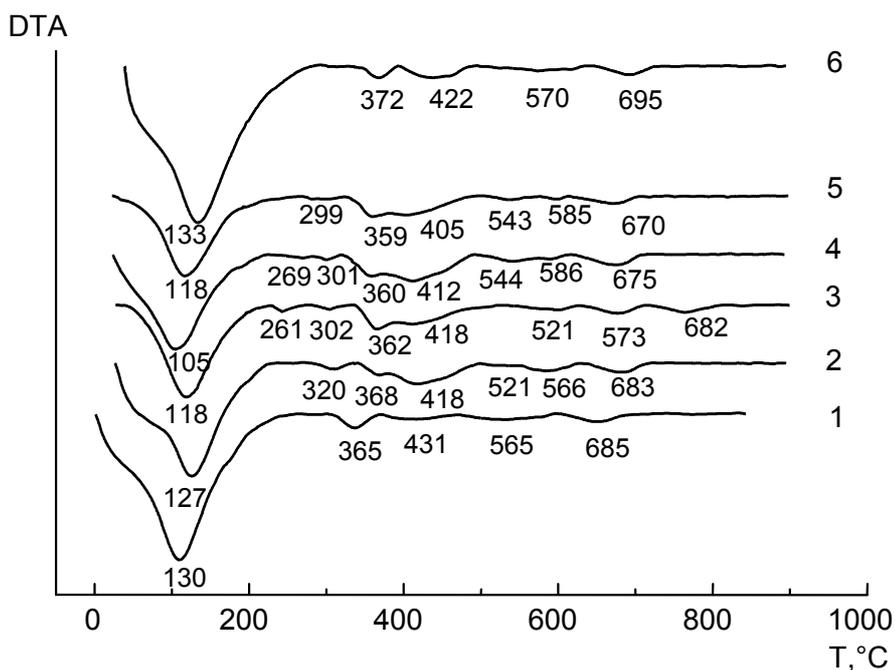


Рис. 4. Кривые дифференциального термического анализа ОГИ:

$pH_{\text{синт}} = 9,75$; $n = 0,050$ моль. 1 — до воздействия, 2, 3, 4, 5, 6 — через 0, 2, 4, 24, 720 ч. после воздействия магнитного поля

Были получены данные по температурам максимумов дегидратации гелей оксигидрата иттрия, энтальпий дегидратации и количества отщепляющейся воды на каждом этапе дегидратации (табл. 1,2,3).

После воздействия магнитного поля отсутствующие степени дегидратации могут появляться. Для ряда образцов гелей ОГИ, в частности, синтезированных при $pH = 9,75$, $n = 0,05$ моль, $pH = 9,25$, $n = 0,05$ моль, $pH = 9,75$, $n = 0,09$ моль, зафиксировано появление воды, отщепляющейся

при температуре 250 ± 20 °С. Отщепление характеризуется незначительным эндотермическим эффектом. Так, для образца, синтезированного при $pH = 9,75$, $n = 0,05$ моль, появление второй ступени дегидратации на 2 этапе (т. е. при температурах 261, 269 °С), происходит после воздействия магнитного поля через 2 и 4 часа соответственно, и вновь исчезает по истечении 24 часов. Для образца, синтезированного при $pH = 9,25$, $n = 0,05$ моль, появление второй ступени дегидратации на 2 этапе (т. е. при температуре 235 °С), происходит после воздействия магнитного поля через 2 часа, эффект исчезает уже по истечении 4–х часов после воздействия. Наиболее полно проявление ранее отсутствующей ступени дегидратации можно наблюдать у образца, синтезированного при $pH = 9,75$ и $n = 0,090$ моль. Появление второй ступени дегидратации на 2 этапе (т. е. при температурах 257, 257, 267 °С), происходит после воздействия магнитного поля через 2, 4 и 24 часа. Исчезает данная ступень дегидратации только после 30 суток старения ранее облученного образца. Можно предположить [6], что на этой ступени дегидратации происходит удаление полимолекулярных слоев воды, удерживаемых водородными связями, находящихся между смектическими слоями оксигидратной матрицы.

Количество адсорбированной воды изменяется без какой–либо закономерности как для разных образцов, синтезированных в различных условиях, так и для одного и того же образца, и определяется, по–видимому, влажностью окружающей среды. Для связанной воды обнаруживается полный баланс при исследовании всех исследованных образцов. Общее количество связанной воды после воздействия на образец магнитного поля не изменяется. То есть образец не теряет структурную воду, а лишь изменяется характер ее связывания.

Под действием магнитного поля в гелях, по–видимому, возникает характерная, в таких случаях для жидких кристаллов [3], нестабильность слоев. Этим, очевидно, объясняется описанное выше явление возникновения межслоевой влаги в образцах после воздействия магнитного поля. Как показано в работе [7] гели ОГИ имеют фрактальную спиральную структуру. При некотором пороговом значении нестабильности спираль начинает раскручиваться. Под воздействием магнитного поля изменяется шаг спирали. Это подтверждается данными [4] по изменению оптических свойств гелей ОГИ под воздействием магнитного поля.

Таблица 1

Температуры ступенчатой дегидратации ОГИ.
 $pH = 9,75$; $n = 0,050$ моль, 1 — до воздействия, 2, 3, 4, 5, 6 — через 0, 2, 4, 24, 720 часов
после воздействия магнитного поля

№ п/п	T, °С							
	1 этап	2 этап				3 этап		
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	130	—	—	365	431	—	564	685
2	127	—	312	368	418	521	566	683
3	118	261	302	362	418	521	573	682
4	105	269	301	360	412	544	586	675
5	118	—	299	359	405	543	585	670
6	133	—	—	372	422	—	570	695

Таблица 2

Относительные энтальпии ступенчатой дегидратации ОГИ.
 $pH_{\text{синт}} = 9,75$; $n = 0,050$ моль. 1 — до воздействия, 2, 3, 4, 5, 6 — через 0, 2, 4, 24, 720 часов
 после воздействия магнитного поля

№ п/п	$\Delta H_{\text{отн}}$							
	1 этап	2 этап				3 этап		
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	33,7	—	—	5,80	4,31	—	5,29	10,9
2	24,9	—	4,15	2,98	4,70	5,20	2,72	6,02
3	19,6	3,83	3,30	3,29	2,62	2,43	3,57	7,88
4	19,2	1,83	2,13	9,34	8,80	3,50	4,01	4,18
5	19,4	—	1,64	5,61	4,40	2,04	2,45	4,32
6	45,9	—	—	10,0	9,66	—	9,70	9,97

Таблица 3

Количество воды, отщепленной при дегидратации ОГИ. $pH_{\text{синт}} = 9,75$;
 $n = 0,050$ моль. 1 — до воздействия, 2, 3, 4, 5, 6 — через 0, 2, 4, 24, 720 часов
 после воздействия магнитного поля

№ п/п	K_{H_2O} , моль											
	1 этап	2 этап				У 2	3 этап			У 3	У 2+3	У1+2+3
	1	2	3	4	5		6	7	8			
1	4,01	—	—	1,43	2,35	3,78	—	1,76	1,31	3,07	6,85	10,9
2	4,29	—	0,44	1,21	3,52	5,17	0,20	1,08	0,63	1,91	7,08	11,4
3	3,22	0,42	0,10	1,53	2,38	4,43	0,70	0,87	0,77	2,34	6,77	9,99
4	2,30	0,48	0,40	1,64	1,97	4,49	1,24	—	0,92	2,16	6,65	8,95
5	2,41	—	0,48	1,29	2,48	4,25	—	1,56	0,75	2,31	6,56	8,97
6	2,63	—	—	1,77	2,47	4,24	—	0,90	1,65	2,55	6,79	9,42

Раскручивание спирали сопровождается разрывом полимерных цепочек ОГИ. Как видно из рис. 5, происходит увеличение количества воды, отщепляющейся на втором этапе и уменьшение количества воды, отщепляющейся на третьем этапе. Можно сделать вывод, что количество воды связанной ол-связями уменьшается, а количество воды, связанной концевыми гидроксо-группами и аква-группами увеличивается. То есть идут процессы деструкции оксигидратной полимерной матрицы геля. Полимерные фрагменты разрушаются, происходит разрыв цепей, мостиковые связи разрушаются и становятся концевыми ОН-группами, которые отщепляются при более низких температурах.

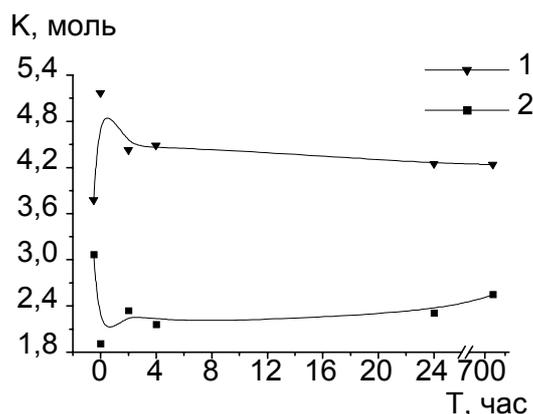


Рис. 5. Изменение количества связанной воды в ОГИ, подвергшемся воздействию поля:

$pH_{\text{синт}} = 9,75$, $n = 0,05$ моль; 1, 2 — количество воды, отщепившейся на 2 и 3 этапе дегидратации

Чем меньше степень полимеризации оксигидрата иттрия, тем выше сорбционная активность геля. Именно концевые группы являются адсорбционными центрами в полимерном оксигидрате иттрия, поэтому увеличивается сорбционная активность геля. Поэтому после воздействия магнитного поля образцы оксигидрата иттрия становятся сорбционно-активными.

Через два часа после воздействия магнитного поля изменение характера связывания воды сохраняется, а для некоторых образцов процессы перестройки продолжаются. Для образца, синтезированного при $pH = 9,05$ и $n = 0,090$ моль только через 2 часа после воздействия поля, общее количество воды на 2 этапе максимально (5,61 моль), а общее количество воды на 3 этапе — минимально (1,66 моль). То есть магнитное поле дает лишь толчок. Это характерный для открытых систем эффект, когда небольшое внешнее воздействие на систему приводит к значительным изменениям в ней, происходящим на растянутом отрезке времени [8].

Через четыре часа после воздействия для большинства образцов начинается обратный процесс. То есть наблюдается явление релаксации. Часть координированной воды (аква-группы) превращается в ОН-группы, а часть ОН-групп в результате сближения и перестройки макромолекул переходит в мостиковые ол-группы. Происходит увеличение степени полимеризации оксигидрата иттрия. Известно [3], что даже при высоких значениях напряженности магнитного поля полного разрушения спиральной упорядоченности жидкого кристалла не происходит. Закрутки не исчезают благодаря непрерывному обратному вращению директа (топологический барьер). Когда поле снижается или исчезает поверхности возрастают зоны периодического удлинения, сворачивания и заполнения свободного пространства в холестерическую фазу.

Через тридцать суток процессы релаксации завершаются. Гель переходит в состояние с более низкой сорбционной активностью, чем то, что было сразу после воздействия магнитного поля (рис. 3). Но это уже не то состояние геля, что было до воздействия магнитного поля. Образующийся гель имеет хотя и близкое к изначальное строение, но все же отличное от него.

Анализ изменения относительной энтальпии дегидратации образца гелей ОГИ подтверждает высказанные ранее предположения. Относительная энтальпия имеет физический смысл относительного сродства 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 выше степень полимеризации оксигидратной матрицы, тем большее количество энергии необходимо затратить для ее разрушения при дегидратации. После воздействия магнитного поля относительная энтальпия дегидратации на втором этапе дегидратации уменьшается, а на третьем этапе — увеличивается. Это объясняется тем, что происходит деструкция полимерных фрагментов, уменьшается степень полимеризации и увеличивается количество концевых ОН-групп. Для большинства исследованных образцов через 4 часа после воздействия магнитного поля, наблюдается обратная зависимость и, значения относительных энтальпий дегидратации,

возвращаются на прежний уровень, поскольку концевые ОН – группы начинают участвовать в формировании полимерной цепочки и степень полимеризации увеличивается.

Таким образом, изменение строения гелей ОГИ можно представить периодическим разрушением (раскручиванием) и последующим восстановлением спиралеобразных конформаций по мере отклонения оси спиралеобразных закруток (прецессии) от направления магнитного поля с течением времени экспозиции геля в поле. Это свойство жидкокристаллической фазы можно объяснить так называемым переходом Фредерикса, который состоит в деформации директора в слое жидкого кристалла с однородной ориентацией под влиянием внешнего поля. Такие структурные превращения, приводящие к изменению макроскопической ориентационной структуры и происходящие при некотором пороговом значении внешнего поля, физически эквивалентны фазовому переходу второго рода. Такое поведение гелевой фазы является обратимым. При выключении внешнего поля среда, через некоторое время, возвращается к своему первоначальному состоянию (релаксирует).

Заключение

Обнаружено увеличение сорбционной емкости гелей оксигидрата иттрия, подвергшихся воздействию магнитного поля напряженностью $0,78 \cdot 10^5$ А/м, в течение 24 часов. Максимальное значение сорбционной емкости гелей ОГИ по отношению к одноименным ионам составляет 2,075 ммоль/г. Через 30 суток после воздействия магнитного поля, сорбционная активность гелей падает практически до исходных значений.

По результатам термогравиметрических исследований общее количество связанной воды не изменяется после воздействия магнитного поля и составляет от 7,3 до 10,2 молекул воды на 1 моль оксида иттрия. После воздействия магнитного поля, количество воды, связанной ольсвязями уменьшается, а количество воды, связанной концевыми гидроксо–группами увеличивается. В результате текстурных перестроек, степень полимеризации геля оксигидрата иттрия — уменьшается, гель становится сорбционно–активным. Через 4 часа после воздействия магнитного поля начинаются процессы релаксации. Через 30 суток они практически завершаются, и гели ОГИ возвращаются в исходное состояние. Сорбционная активность образцов гелей ОГИ падает до начальных значений.

Такое поведение гелей ОГИ можно объяснить так эффектом раскручивания спирали под влиянием внешнего магнитного поля и ее восстановлением при снятии напряженности магнитного поля. Изменения в строении геля ведут к процессам деструкции — полимеризации матрицы геля ОГИ, которые свою очередь вызывают изменения сорбционной активности образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования России и Правительства Челябинской области (грант 03–03–б № А2003228).

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. Sukharev Yu.I., Krupnova T.G., Lyamar A.A. Mesophase–like nature of forming gel yttrium and zirconium oxyhydrates // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. — 2002. — Вып. 1. — С. 48–57.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. А. Блюмштейна. — М.: Мир, 1981. — 352 с.
4. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрических и магнитных полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. — 2002. — Вып. 4. — С. 109–113
5. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 120 с.

-
6. 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.
 7. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. химии, 1998. — Т.61. — № 6. — С. 855—863.
 8. Сухарев Ю.И., Лужнова О.В., Крупнова, Васильева А.В. Эффект сильного влияния малых воздействий на свойства неравновесной гелевой системы оксигидрата ниобия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. — 2002. — Вып. 3. — С. 98—101.