

УДК 546.831:532.135

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

Ю.И. Сухарев, И.В. Антоненко

e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 14 декабря 2003 г.

### Введение

Ранее [1, 2] в гелях оксигидрата циркония были установлены структуры, близкие к жидкокристаллическому состоянию, формирование которых происходит в динамических условиях. В работах [3, 4] авторами при изучении полных реологических кривых (ПРК) гелей оксигидрата циркония был обнаружен эффект дилатансии [5], связанный с нарушением послойного движения геля в коаксиальной измерительной головке прибора (REOTEST-2), что проявляется в скачкообразном изменении вязкости и разрыве реологической кривой. Для исследования данного явления авторами были проведены термогравиметрические исследования образцов, полученных в точках максимумов и минимумов (то есть условиях дилатансии) полной реологической кривой [6]. Была изучена [7] взаимосвязь термогравиметрических характеристик и параметров синтеза (сдвигового напряжения и размеров возникающих в геле пейсмейкеров) для образцов, синтезированных при 303 К. Представляет особый интерес изучение термогравиметрии гелей также в условиях дилатансии и установление жидкокристаллических особенностей гелевых систем при отличающихся условиях синтеза (температуре и концентрации).

### 1. Экспериментальная часть

Вискозиметрически изучали гели оксигидрата циркония (ОГЦ) полученные из растворов концентрации 65,77 ( $C_1$ ) и 119,7 ( $C_2$ ) ммоль/л по методикам, изложенным в работе [1] при температурах  $303 \pm 0,5$  ( $C_2$ ) и  $323 \pm 0,5$  К ( $C_1$ ). Сняли ряд зависимостей сдвигового напряжения от времени ( $\tau = f(t)$ ) при постоянных скоростях сдвига и построены полные реологические кривые (ПРК). В литературе [8] ПРК называют графики зависимости скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ). Все полученные зависимости  $\dot{\gamma} = f(\tau)$  имеют периодический разрывный характер (эффект дилатансии).

Образцы ОГЦ, соответствующие максимумам и минимумам ПРК после нахождения в головке вискозиметра в течение одного часа, исследовали термогравиметрически на дериватографе марки «Paulik–Paulik–Erdey 3434–С» при нагреве со скоростью 10 °С/мин.

Для оценки сорбционной способности ОГЦ по отношению к ионам гадолиния ( $Gd^{3+}$ ) навеску воздушно-сухого образца ОГЦ приводили в контакт с 10 мл 0,1 М раствора  $Gd^{3+}$ . Время контактирования сорбента с сорбатом при перемешивании — 2 часа. Концентрацию ионов  $Gd^{3+}$  определяли комплексометрическим титрованием с использованием ЭДТА в качестве титранта и ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. По результатам работы были построены зависимости  $G = f(\tau)$ .  $G$  — величина, отражающая изменение количества иона  $Gd^{3+}$  в растворе, вызванное одним граммом ОГЦ, ммоль/г,  $\tau$  — сдвиговое напряжение, при котором был синтезирован данный образец ОГЦ.

## 2. Обсуждение экспериментальных результатов

Ранее установлено [9], что площадь пиков на кривой ДТА пропорциональна энтальпии дегидратации или кристаллизации. Поскольку образцы были получены в повторяющихся и воспроизводимых условиях, то, совершенно очевидно, что величина энтальпии являются функцией  $\Delta H = f(\tau, t)$ , то есть, зависит от сдвигового напряжения и условий синтеза (длительности, температуры, концентрации раствора).

Обработку кривых ДТА проводили по методике, изложенной в работе [10]. При этом было принято, что все процессы, происходящие в образце при нагреве, описываются функцией Гаусса. В случае наложения температурных интервалов нескольких разных процессов (термических превращений) кривые Гаусса складываются, образуя результирующую кривую, площадь которой равна сумме площадей образующих ее кривых Гаусса. Параметры кривых и их количество при описании каждого термического эффекта выбирали таким образом, чтобы отклонение результирующей кривой от реальной кривой ДТА составляло не более 5 % от площади данного эффекта. В результате обработки кривых ДТА установлено, что каждый рефлекс описывался набором кривых Гаусса. Полученные зависимости энтальпий от сдвиговых напряжений для каждой серии образцов (и, следовательно, различающихся кривых Гаусса) приведены на рис. 1, 2.

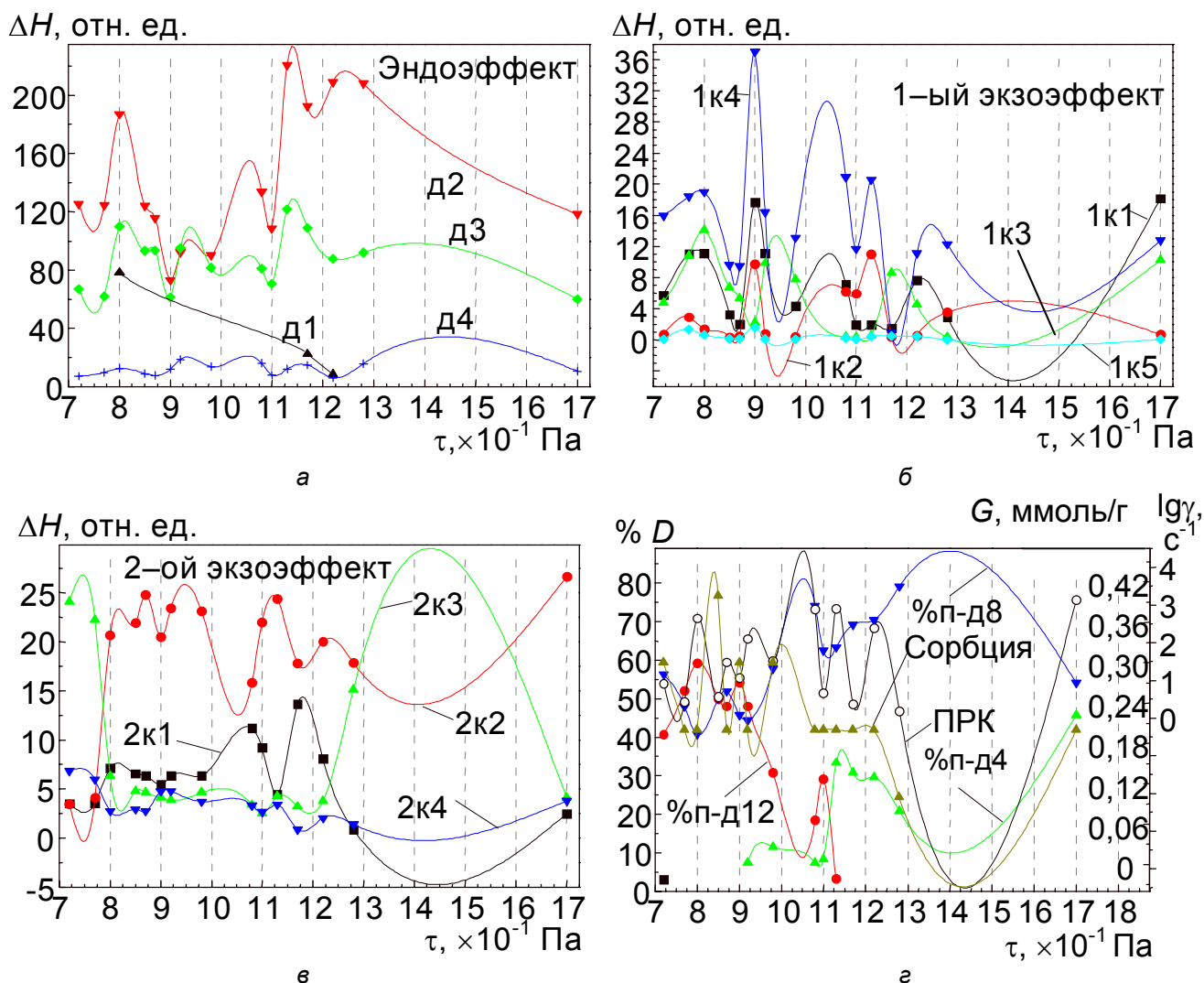


Рис. 1. Зависимости энтальпии дегидратации  $\Delta H$  (а), первого (б) и второго (в) процесса кристаллизации, процентного содержания пейсмейкеров (%D, з) и сорбции (G, з) от сдвиговых напряжений геля ( $C = 65,77$  ммоль/л;  $T_{исп} = 323$  К) для образцов, соответствующих максимумам и минимумам ПРК.

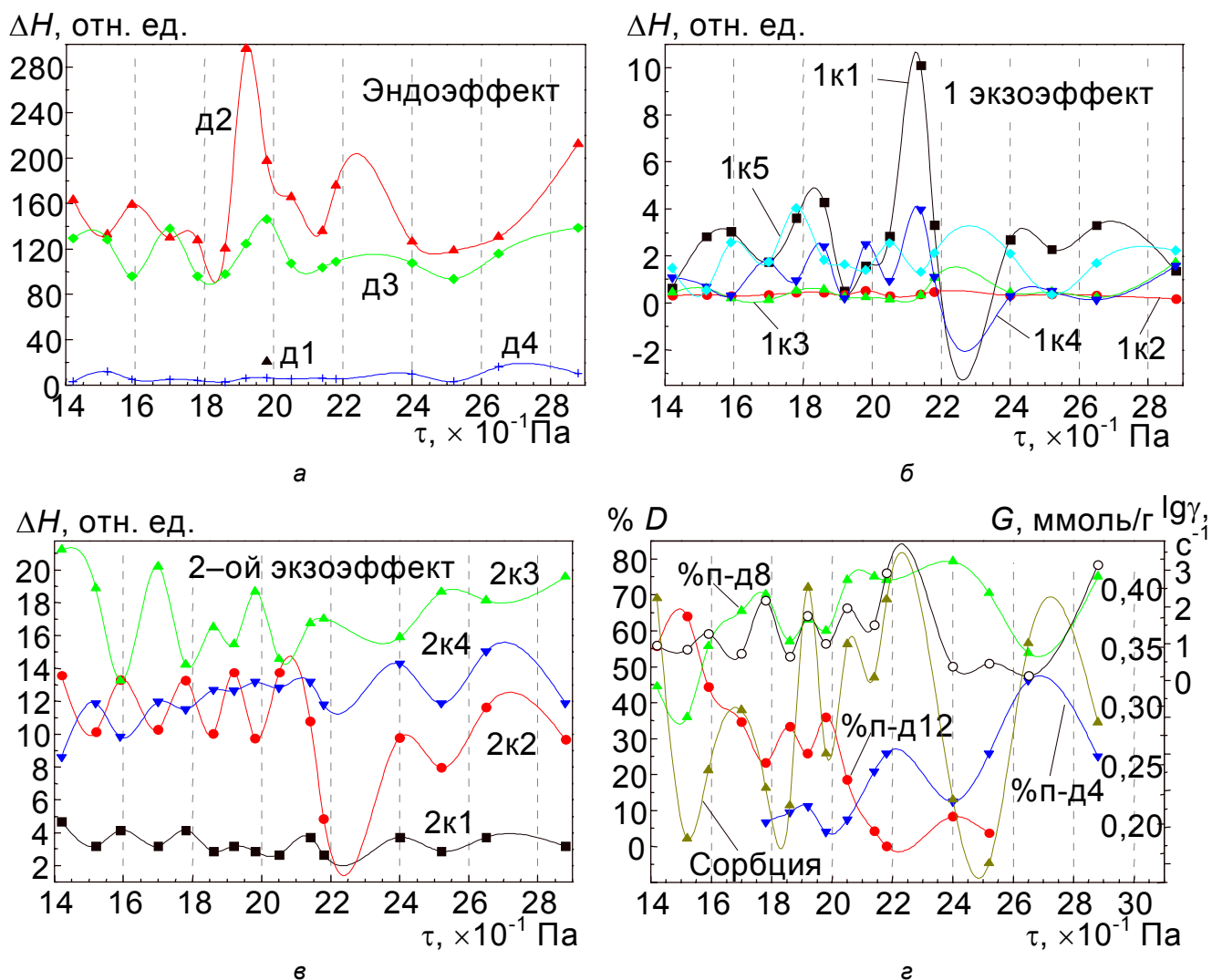


Рис. 2. Зависимости энтальпии дегидратации  $\Delta H$  (а), первого (б) и второго (в) процесса кристаллизации, процентного содержания пейсмерков (%D, г) и сорбции (G, г) от сдвиговых напряжений геля ( $C=119,7$  ммоль/л;  $T_{исп}=303$  K) для образцов, соответствующих максимумам и минимумам ПРК

Схема разложения оксигидратов тяжёлых металлов [11, 12] включает три этапа дегидратации. Для образцов концентрации  $C_1$ , полученных при  $T_{исп} = 323$  K зависимость  $\Delta H = f(\tau)$  построена для первой кривой Гаусса и описывает эндотермический процесс отщепления адсорбционной воды протекающее при температурах 370...400 K и обозначена как кривая д1 на рис. 1—2, а. Удаление межслоевой воды наблюдается при  $T = 400...460$  K (изменения  $\Delta H$ , рассчитаны по второй и третьей кривой Гаусса, кривые д2 и д3). Удаление структурированной воды и образование оксида происходит в интервале температур 460...650 K. Кривая д4 есть изменение  $\Delta H$ , рассчитанное по четвертой кривой Гаусса. Разбиение процесса термического удаления межслоевой воды на две стадии связано с различающимися жидкокристаллическими образованиями (пейсмерками) [2] в гелевой фазе ОГЦ, что показано далее.

Как видно на рис. 1—2 все термические процессы, процессы сорбции, так же как и кривые процентного содержания пейсмерков разного размера, которые были обнаружены ранее [2], имеют колебательный характер при увеличении сдвигового напряжения независимо от условий синтеза. Колебания кривых энтальпии и сорбции зависят от содержания пейсмерков (рис. 1—2, г) малых диаметров ( $4 \times 10^{-6}$  и  $8 \times 10^{-6}$  м).

Второй этап дегидратации (кривая д2 на рис. 1—2, а) имеет более высокие значения энтальпии чем третий (кривая д3) или четвертый этапы (кривая д4), что свидетельствует о более высокой степени связанности (полимеризации). Дискретный характер изменения диаметров пейсмерков объясняет скачкообразный характер изменения энтальпии дегидратации ОГЦ при

увеличении сдвигового напряжения. Совпадение максимумов второй и третьей стадии дегидратации с максимумами соответствующих кривых процентного содержания пейсмейкеров позволяет заключить, что кривая д2 соответствует термическому разложению пейсмейкеров диаметром  $8 \times 10^{-6}$  м, кривая д3 — разложению пейсмейкеров диаметром  $4 \times 10^{-6}$  м, а кривая д4 — разложению пейсмейкеров диаметром  $12 \times 10^{-6}$  м.

Увеличение концентрации раствора циркония (от  $C_1$  до  $C_2$ ) [7] при температуре синтеза 303 К приводит к сдвигу начала процессов, происходящих при нагреве, в область более высоких температур. Это объясняется увеличением количества ол- и аква-связей в структуре оксигидратной матрицы, что повышает прочность образцов к термическому разрушению. Отсюда следует, что более высокие параметры синтеза (температура и концентрация циркония) приводят к возрастанию полимерной связанности.

Сдвиговые напряжения, упорядочивают фрагменты геля, что инициирует развитие автоволновых процессов полимеризации. Увеличение концентрации циркония приводит к увеличению размеров полимерных фрагментов, при этом уменьшается разница между их размерами, что приводит к сужению температурного интервала процессов дегидратации.

Имея в виду периодический характер зависимости  $\%D = f(\tau)$  следует отметить, что пейсмейкеры малых диаметров ( $4 \times 10^{-6}$  и  $8 \times 10^{-6}$  м) определяют уменьшение объема геля, способствуя как бы периодическому сжатию его, упорядочению и увеличению скорости течения геля. Наоборот, пейсмейкеры большого диаметра ( $12 \times 10^{-6}$  м) провоцируют «распухание» геля, появление аморфного, неструктурированного вещества, его расслоение, а, следовательно, снижают скорости течения.

Процессы кристаллизации полимеров, находившихся в аморфном состоянии, в литературе [13] описываются следующими стадиями. Образование центров кристаллизации — эта стадия протекает для первого экзoeffекта при температурах  $T_{к1} = 650\text{--}670$  К. Второй экзoeffект охватывает температурный интервал  $T_{к2} = 730\text{--}750$  К. Зависимости  $\Delta H = f(\tau)$ , описывающие данные экзотермические превращения, далее обозначали как кривые 1к1 и 2к1 на рис. 1—2, б, в. Наблюдаются также превращения в интервалах  $T_{к1} = 670\text{--}690$  К и  $T_{к2} = 750\text{--}770$  К. Зависимости  $\Delta H$  вторых кривых Гаусса обозначены как кривые 1к2 и 2к2. Кристаллизация менее упорядоченных областей полимера протекает в интервалах  $T_{к1} = 690\text{--}710$  К и  $T_{к2} = 780\text{--}810$  К. Зависимости  $\Delta H = f(\tau)$ , или третьи кривые Гаусса, обозначили как кривые 1к3 и 2к3. Релаксация напряжений, возникших при образовании кристаллитов различной степени дефектности, протекающая в интервалах  $T_{к1} = 710\text{--}730$  К и  $T_{к2} = 810\text{--}823$  К (зависимости  $\Delta H = f(\tau)$  для четвертой и пятой кривых Гаусса) обозначена как 1к4, 1к5 и 2к4. Для образцов ОГЦ ( $C_1$ ), полученных при температуре синтеза  $T_{исп} = 323$  К эти температурные интервалы сдвигаются в область более высоких температур и сужаются по сравнению с образцами, полученными при  $T_{исп} = 303$  К [7]. Отсюда следует, что увеличение температуры синтеза приводит к возникновению большего разнообразия размеров пейсмейкеров, что определяет сдвиг начала процессов кристаллизации в высокотемпературную область и способствует сильному наложению процессов друг на друга. Увеличение концентрации раствора циркония также приводит к увеличению степени упорядоченности структуры, но степень наложения этих процессов друг на друга незначительна, что приводит к расширению температурных интервалов.

При дегидратации нарушается полимерная связанность молекул оксигидрата, но процессы диффузии в ОГЦ при температуре дегидратации настолько замедленны, что упорядоченность в расположении молекул сохраняется. Первый процесс кристаллизации захватывает те микрообласти ОГЦ, надмолекулярная структура в которых упорядоченна.

Увеличение концентрации приводит к снижению энтальпии стадии образования зародышей. Это свидетельствует о том, что размеры полимерных фрагментов в образцах концентрации  $C_1$  меньше и они более неупорядочены, чем в образцах с концентрацией  $C_2$ , что требует большей температуры перегрева для роста зародышей. Вместе с тем, поскольку размеры полимерных фрагментов в образцах концентрации  $C_1$  меньше, они легче поддаются упорядочению, в связи с чем энтальпия этих образцов выше.

В образцах соответствующих максимумам ПРК обнаружено 73...78 % пейсмейкеров диаметром  $8 \times 10^{-6}$  м и 27...22 % пейсмейкеров диаметром  $4 \times 10^{-6}$  м, при отсутствии пейсмейкеров других

размеров. В образцах, соответствующих минимумам ПРК, обнаружено 75...80 % пейсмерков диаметром  $8 \times 10^{-6}$  м, менее 20 % пейсмерков диаметром  $4 \times 10^{-6}$  м, а также небольшое количество пейсмерков других типоразмеров. Хотя суммарное их содержание невелико они, судя по зависимостям  $2k_2$  и  $2k_3 = f(\tau)$ , оказывают значительное влияние на разупорядочение структуры. Следовательно, в том случае, когда в структуре геля обнаружено большое количество пейсмерков нескольких типоразмеров полимерная связанность и упорядоченность образца определяется их взаимным расположением.

Вторая стадия кристаллизации (кривая  $2k_2$ ) — это кристаллизация наиболее упорядоченной части образца. Совпадение этой кривой с кривой процентного содержания пейсмерков диаметром  $4 \times 10^{-6}$  или  $8 \times 10^{-6}$  м говорит о том, что структура образцов соответствующих максимумам ПРК, является наиболее упорядоченной.

Третья стадия процесса кристаллизации (кривая  $2k_3$ ) это кристаллизация наименее упорядоченной части образцов ОГЦ. Кривые  $\Delta H = f(\tau)$  второй и третьей стадии процессов кристаллизации антибатны. Преобладание в структуре ОГЦ пейсмерков диаметра  $12 \times 10^{-6}$  м создает большее количество аморфной составляющей, поэтому, энтальпия кристаллизации таких образцов на третьей стадии кристаллизации должна быть больше.

Невысокое типовое разнообразие пейсмерков в образцах, а также преобладание пейсмерков диаметром  $8 \times 10^{-6}$  м приводит к тому, что релаксация напряжений, возникающих при кристаллизации упорядоченной и неупорядоченной частей образцов ОГЦ, то есть поведение кривой  $2k_4 = f(\tau)$  зависит от кривой %п–д8. Процессы рекристаллизации осуществляется легко, о чем свидетельствуют высокие значения энтальпии.

## Заключение

Исследованы особенности термических превращений образцов ОГЦ и их зависимость от параметров синтеза. Для всех исследованных образцов интервал температур эндотермических эффектов составляет 364...418 К. Для экзотермических эффектов установлены следующие температурные интервалы: 623...723 и 749...831 К. Показан колебательный характер изменения термогравиметрических характеристик, который определяется автоволновыми процессами полимеризации, протекающими при синтезе (в процессе реологических исследований).

Все параметры эндо- и экзотермических процессов определяются разнообразием типов пейсмерков, их размерами, возникающими вследствие концентрационной неоднородности гелей оксигидрата циркония. Изменение параметров синтеза, например увеличение сдвигового напряжения, приводит к снижению разнообразия типов пейсмерков и их среднего диаметра, но поскольку диаметр пейсмерков изменяется дискретно, то изменение параметров синтеза вызывает колебательный характер термогравиметрических характеристик образцов ОГЦ.

Работа выполнена по гранту Министерства образования РФ (проект № Т02–09.4–643).

## 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 неорганич. химии, 1999. Т. 44. № 6. С. 917—924.
2. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Марков Б.А. Образование круговых автоволновых пейсмерков в тонкослойных оксигидратных системах тяжелых металлов // Изв. ЧНЦ УрО РАН, 1999. № 3. С. 48—53.
3. Yury Sucharev, T.G. Krupnova Rheological Properties Of Yttrium Oxyhydrate Gels // 12 December 2001/12:30:18, physchem/0112002
4. Сухарев Ю.И., Лужнова О.В. Влияние сдвиговых деформаций на дегидратацию гелей оксигидрата ниобия // Известия ЧНЦ УрО РАН, 2002. № 4. (в печати)
5. Н.Б. Урьев, А.А. Потанин. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992. С. 167.
6. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В. Некоторые особенности термических превращений структурированных гелей оксигидрата циркония // Изв. ЧНЦ УрО РАН, 2001. № 4. С. 4—8.
7. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В. Термические превращения структурированных гелей оксигидрата циркония // Изв. ЧНЦ УрО РАН, 2002. № 4. С. 131—136.
8. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 128 с.

- 
9. Чертов В.М., Окопная Н.Т. Исследование гидротермального модифицирования двуокиси циркония // Коллоидн. журн., 1976. Т. 38. № 6. С. 1208—1211.
  10. Лепп Я.Н. Периодический характер и воспроизводимость морфологических и сорбционных характеристик оксигидратов иттрия и гадолиния / Дисс. ... канд. хим. наук. Челябинск: ЮУрГУ, 1998. 230 с.
  11. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 120 с.
  12. Уэндланд У.У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
  13. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. шк., 1979. 352 с.