

УДК 546.641:532.783:541.182.644

КИНЕТИКА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ГЕЛЯХ ОКСИГИДРАТА ИТТРИЯ

Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, Т.Г. Крупнова
e-mail: such@susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 18 июня 2004 г.

Введение

В данной статье авторы попытались связать воедино данные, полученные при изучении кинетики изменения оптических свойств гелей оксигидрата иттрия (ОГИ), кинетики изменения вязкости гелей ОГИ при наложении постоянной скорости сдвига, а также микроскопические исследования морфологии гелевой среды во времени. Для этого были использованы элементы нелинейной динамики [1] и ранее эмпирически полученный для описания явлений структурирования, протекающих в гелях, оператор Лизеганга [2].

1. Экспериментальная часть

Для исследования оптических свойств использовали свежеприготовленные гели ОГИ с концентрацией 0,003 моль/л (концентрация по иттрию), синтезированные методом щелочного осаждения из раствора нитрата иттрия. Осаждение велось 1М раствором гидроксида натрия до заданного pH. 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. Синтез гелей и изучение оптических свойств гелей ОГИ проводились в изотермических условиях при температуре 298 К. Оптические спектры свежеприготовленных гелей оксигидрата иттрия изучали с помощью фотоколориметра КФК-3.

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

Оптические и реологические свойства гелей ОГИ изучались после облучения импульсным магнитным полем в течение 20 и 40 минут.

Воздушносухие гели ОГИ получали осаждением аммиаком (0,095...0,098 г/см³) 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...0,09 моль, а pH синтеза — 9,0...10,0. Маточный раствор декантировали, полученные гели отфильтровывали и медленно сушили в течении 3...6 месяцев. Полученные образцы гранулировали, получая фракцию 0,3...1,0 мм.

Образцы геля ОГИ в воздушно-сухом состоянии изучали методом термогравиметрии, объединенной с дифференциальным термическим анализом, на дериватографе Paulik–Paulik–Erdely 3434–С при скорости нагрева печи 10 °С/мин. На основании дериватографических данных определяли: количество ступеней термолитиза — 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 [3].

Методом термического анализа было изучено влияние постоянного магнитного поля напряженностью 77985,95 А/м на гели оксигидрата иттрия. Образцы изучали сразу после 24-х часового воздействия поля, через 2,4, 8, 24 часа и через 30 суток

Статическое и импульсное магнитные поля создавали специально сконструированными для проведения данных исследований оригинальными приборами.

2. Результаты и их обсуждение

Под влиянием факторов внешней среды (электромагнитные поля, сдвиговые деформации и т. д.) в гелях оксигидрата иттрия протекают сложные процессы эволюции. В общих чертах последовательность событий по-видимому выглядит следующим образом. В некоторый момент времени в геле возникает, в силу каких-то внешних факторов, структурная неоднородность, то есть некие концентрационные центры, к которым присоединяются аква- (моно- или поли-) молекулярные диполи. Начиная с некоторого момента, диполи образуют цепочки, укладываемые в спирали вследствие существования потенциала взаимодействия их друг с другом и с центром концентрации. Спираль физически нарастает до определенного момента и дальше начинает распадаться по причине определенной хаотичности в расположении присоединенных молекул. После этого спираль вновь растет и так далее [4].

Таким образом, устойчивость гелевой системы далекой от равновесия обеспечивается усложнением ее внутреннего движения, проходящего при самоорганизации системы.

Метод термического анализа показал, что количество эндотермических максимумов дегидратации после воздействия магнитного поля увеличивается (табл.). Это свидетельствует [5] о появлении новых типов структурносвязанной воды. Известно [3], что структурная вода в полимерной матрице оксигидратных гелей, представляющих собой гидратированные оксиды, фактически определяет строение системы. Следовательно, по увеличению структурного разнообразия воды можно косвенно судить об усложнении структуры полимерных фрагментов геля оксигидрата иттрия. После снятия полевого воздействия система эволюционирует во времени, что выражается изменении количества максимумов дегидратации. Через 30 суток, пройдя через ряд последовательных флуктуаций, накопив достаточный внутренний ресурс слабо структурированных разнообразных фрагментов, система преодолевает кризис. С изменением условий какие-то из вновь появившихся структурных элементов становятся доминирующими и обеспечивают образование новой устойчивой надмолекулярной структуры.

Температуры ступенчатой дегидратации гелей ОГИ

№ п/п	Образец	T, °C								
		1 этап	2 этап				3 этап			
		1	2	3	4	5	6	7	8	
1	1	130	—	—	365	431	—	564	685	
	2	111	—	303	385	—	533	592	670	
2	1	127	—	312	368	418	521	566	683	
	2	130	—	324	388	421	536	602	664	
3	1	118	261	302	362	418	521	573	682	
	2	124	235	320	381	418	533	589	654	
4	1	105	269	301	360	412	544	586	675	
	2	107	—	330	384	418	530	600	645	
5	1	118	—	299	359	405	543	585	670	
6	1	133	—	—	372	422	—	570	695	
	2	122	—	302	379	—	530	600	655	

Параметры синтеза: образец 1 pH = 9,75; $n = 0,050$ моль; образец 2 pH = 9,25; $n = 0,050$ моль (1 — до воздействия магнитного поля, 2 — сразу же после воздействия магнитного поля, 3, 4, 5, 6 — через 2, 4, 24, 720 часов после воздействия магнитного поля).

Была исследована зависимость светопоглощения геля ОГИ, подвергнутого воздействию импульсного магнитного поля (ИМП) с частотой 5 Гц. Полученные результаты представлены на рис. 1.

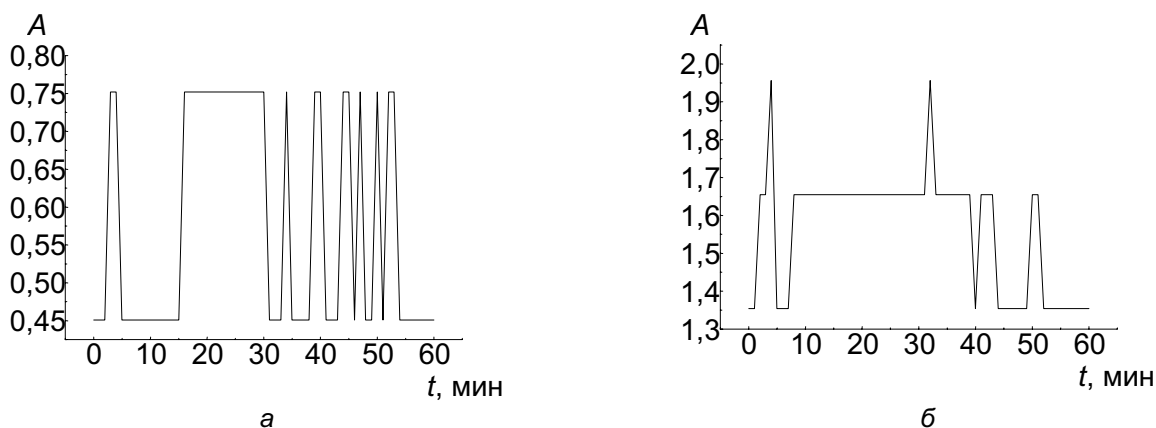


Рис. 1. Кинетика изменения оптической плотности геля ОГИ, синтезированного при pH = 7 (время экспозиции в импульсном магнитном поле):

а — 20 мин; б — 40 минут

Как известно [2], в уравнениях динамических систем обычно присутствуют параметры — величины, которые считаются постоянными во времени, но от задания которых может зависеть характер реализующегося в системе режима. Первичное течение теряет устойчивость по отношению к колебательному возмущению на некоторой частоте, затем возникшее осциллирующее течение в свою очередь становится неустойчивым по отношению к возмущению на другой частоте. В результате большого числа бифуркаций удвоения периода, которые сопровождаются возникновением все новых и новых частот, находящихся в иррациональных отношениях, возникает сложный динамический режим — турбулентность. Несмотря на то, что речь идет о гидродинамической турбулентности, аргументация носит столь общий характер, что ее можно с равным основанием отнести и к другим диссипативным динамическим системам.

Для кинетических зависимостей оптической плотности гелей ОГИ от времени характерна так называемая перемежающаяся турбулентность, когда течение в определенных пространственных областях имеет плавный, ламинарный характер, но они чередуются с областями нерегулярного, турбулентного течения. Благодаря тому, что турбулентные области перемещаются, меняют форму, возникают и исчезают, перемежающийся характер носит также зависимость оптической плотности от времени в фиксированной точке пространства.

До воздействия ИМП гель находится в квазиравновесном состоянии, а магнитное поле способствует раскачке возмущений. Система теряет устойчивость и переходит в режим динамического хаоса через бифуркации удвоения.

После снятия воздействия ИМП система как мы видим, не возвращается сразу же в исходное состояние, а наблюдается квазипериодический процесс. В системе протекают колебательные явления, которые адекватно описываются оператором Лизеганга, который в общем случае записывается как [1]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = aL[u], \quad \frac{\partial u}{\partial t} = aL[u]$$

где $L[u]$ — оператор Лизеганга, u — некоторое текущее значение концентрации структурирующих фрагментов. Величина u может быть описана, например, как $u = A \arcsin(\sin(\omega t))$, где t — время, ω — частота данных колебаний, A — амплитуда. Оператор Лизеганга описывает кинетику взаимодействия макромолекул между собой, а также с дисперсионной средой.

Потеря устойчивости геля под действием импульсного магнитного поля происходит с переходом мультипликатора через единицу — минус единицу, то есть значение оптической плотности то увеличивается, то уменьшается на одну и ту же определенную величину. Наблюдаем

явление перемежаемости как одного из сценариев перехода к хаосу. Аналогично изменяется и оператор Лизеганга. Таким образом, импульсное магнитное поле ведет к появлению в гелевой системе автоволновых колебаний концентрации структурирующих фрагментов, что ясно фиксируется на зависимостях оптической плотности геля от времени. Это начальная стадия, процессов увеличения структурного разнообразия полимерных фрагментов оксигидрата иттрия.

Изучение процессов динамического структурирования под действием импульсного магнитного поля показало, что происходит неравномерное нарастание вязкости с течением времени структурирования.

На рис. 2 изображены кривые изменения вязкости во времени. На всех кривых четко прослеживается чередование стадий турбулентного и ламинарного течения геля. В данном случае перемежаемость выражается также в чередовании регулярного и хаотического поведения частиц геля.

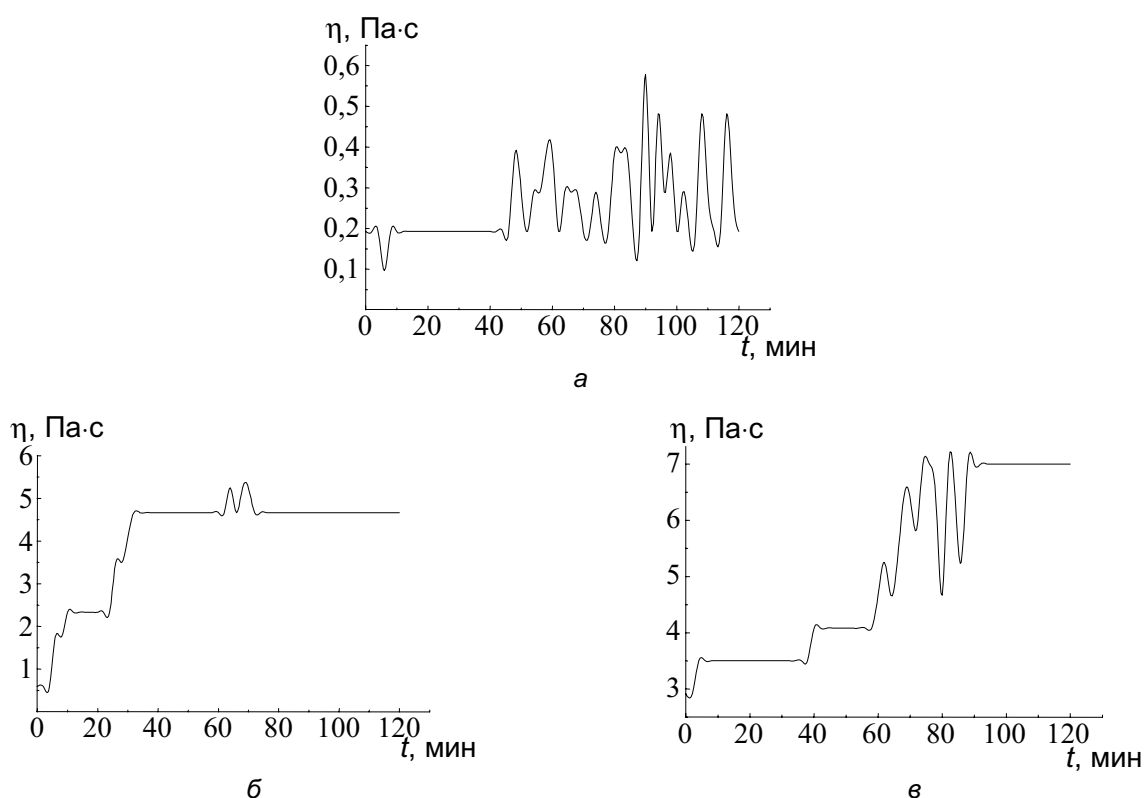


Рис. 2. Кинетика изменения динамической вязкости образца ОГИ при скорости сдвига $5,4 \text{ с}^{-1}$:

а — без поля, б — 20 мин в ИМП, в — 40 мин в ИМП

Увеличение вязкости гелей во времени при наложении сдвиговой деформации, а также абсолютных значений динамической вязкости гелей ОГИ, подвергшихся воздействию магнитного поля по сравнению с аналогичными значениями геля до воздействия поля имеет аналогичную природу. Внешнее воздействие ведет к нарушению структурной упорядоченности оксигидратной матрицы. Происходит увеличением шага надмолекулярной спирали и размера структурообразующих фрагментов геля. Гель переходит в состояние менее плотной упаковки, происходит всасывание межмицеллярной жидкости, вследствие чего резко увеличивается объем системы, что вызывает увеличение вязкости, то есть наблюдается типичное дилатантное поведение.

Микроскопические исследования образцов гелей ОГИ показали наличие в геле концентрических полимерных фрагментов определенного диаметра. После облучения в магнитном поле заметно увеличение структурного разнообразия данных полимерных фрагментов, а также значительное увеличение их размеров.

Заключение

Показан перемежающийся характер усложнения (турбулизации) движения в гелевых оксигидратных системах иттрия на примерах влияния длительности воздействия постоянного магнитного поля на изменение температур ступенчатой дегидратации геля ОГИ, то есть количества связанной воды; зависимости светопоглощения геля ОГИ, подвергшегося воздействию импульсного магнитного поля разной длительности, а также изменения динамической вязкости гелей ОГИ, также подвергшихся воздействию магнитного поля, при наложении сдвиговых деформаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации и Правительства Челябинской области (грант 018. 03.06–04 ВМ).

Список литературы

1. Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике. — М.: Эдиториал УРСС, 2001. 320 с.
2. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Физико-химическое толкование оператора Лизеганга // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2001. Вып. 3. С. 74—77. (<http://csc.ac.ru/news/>).
3. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов — М.: Энергоатомиздат, 1987. 120 с.
4. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Электрическое поле гелевых спиралей оксигидрата иттрия // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2001. Вып. 3. С. 70—73. (<http://csc.ac.ru/news/>).
5. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Крупнова Т.Г., Платонова Г.В. Влияние магнитного и электрического полей на структурирование гелей оксигидрата иттрия // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2003. Вып. 3. С. 76—84. (<http://csc.ac.ru/news/>).