

УДК 546.831:541.64:532.135.

ЭФФЕКТ ЗАПАЗДЫВАНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОКСИГИДРАТНЫЕ ГЕЛИ ИТТРИЯ И ЖЕЛЕЗА

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

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 14 июня 2005 г.

Введение

В предыдущих работах был обнаружен эффект воздействия слабых магнитных и электрических полей на сорбционные [1, 2], реологические [1], оптические [3] свойства оксигидратных гелей. Таким образом, имеются достаточно убедительные факты, которые свидетельствуют о влиянии достаточно слабых магнитных полей на коллоидно–химическое состояние гелей.

В данной работе обсуждается обнаруженный на оксигидратах иттрия и железа эффект запаздывания влияния магнитного поля на строение и свойства гелей, а также предлагается его возможный механизм.

1. Экспериментальная часть

Гель оксигидрата иттрия (ОГИ) был синтезирован по методике [2] при $pH=9,75$, $n=0,09$ моль, $t_{\text{синт}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, время старения образцов 1 год. Гель оксигидрата железа (ОГЖ) был синтезирован по методике [1] при мольных отношениях $Cr/Fe = 0,15$; $HTF/Fe = 0,1$; $t_{\text{синт}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, время старения образцов 10 лет.

В работе изучены процессы протекающие в твердых высушенных гелеобразных образцах оксигидрата иттрия под действием статического магнитного поля 980 Э (77986 А/м). Время воздействия поля составляло 24 часа.

Для изучения сорбционных свойств навески образца геля ОГЖ приводили в контакт с растворами бихромата калия на 24 часа. Далее сорбат декантировали и по разнице концентраций до и после контакта образцов с сорбатом, вычисляли квазиравновесное значение сорбции Γ , ммоль/г. Отношение «твердого к жидкому» составило 0,01 г/мл. Концентрацию бихромат–ионов определяли иодометрическим титрованием. Ошибки вычисляли для трех измерений с доверительной вероятностью 95 %.

Структура и свойства оксигидратных гелей во многом определяются количеством и степенью связанности входящей в их состав воды [4]. Для оценки содержания различных разновидностей воды в составе ксерогеля образец ОГИ изучали методом термогравиметрии, объединенной с дифференциальным термическим анализом, на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey 3434–С при скорости нагрева печи 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере собственных паров [5].

Дегидратация геля ОГИ включает 3 этапа. На первом этапе при температуре менее 150 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается один эндотермический максимум дегидратации, при котором отщепляется поровая и адсорбированная вода. Второй этап дегидратации лежит в температурном интервале 200–500 $^{\circ}\text{C}$, при этих температурах отщепляется структурная вода, образующаяся при отщеплении аква–групп и оксоляции концевых гидроксогрупп. На третьем этапе при температурах 530–750 $^{\circ}\text{C}$ отщепляется сильно связанная структурная вода, образующаяся при оксоляции

ол-групп. Каждый из этих этапов состоит, как правило, из нескольких стадий. Многостадийность этапов дегидратации связана с наличием в фазе геля нескольких структурообразующих областей (пейсмекеров), различающихся конформационным строением [6]. В зависимости от конформации структурная вода одного вида будет отщепляться при разных температурах.

Термограммы образца геля ОГИ представлены на рис. 1—3. Значения температур дегидратации и количества отщепившейся воды приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Температуры ступенчатой дегидратации образца геля ОГИ

№	T										
	I этап		II этап				III этап				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	135	—	—	—	334	475	536	—	—	—	—
2	120	—	—	—	329	455	537	—	—	—	—
3	133	—	—	257	332	460	539	—	—	—	—
4	122	—	—	257	326	460	538	—	—	—	—
5	113	—	—	267	332	440	530	—	—	—	—
6	128	—	—	245	328	432	536	598	619	663	738
7	125	209	—	252	322	428	533	589	608	631	—
8	120	202	220	262	324	425	535	—	605	624	692
9	129	—	—	—	329	468	533	—	—	—	—

Примечание. 1 — до воздействия поля; 2 — сразу после воздействия поля; 3—9 — через 2, 4, 24, 168, 336, 504, 720 часов после воздействия поля.

Таблица 2

Количество (моль) воды, отщепленной при дегидратации образца геля ОГИ

№	k													
	I этап		II этап					III этап						$\Sigma(2-11)$
	1	2	3	4	5	6	$\Sigma(2-6)$	7	8	9	10	11	$\Sigma(7-11)$	
1	3,06	—	—	—	3,68	1,09	4,77	2,55	—	—	—	—	2,55	7,32
2	2,40	—	—	—	3,95	1,07	5,02	2,25	—	—	—	—	2,25	7,27
3	3,23	—	—	0,18	3,86	1,84	5,88	1,89	—	—	—	—	1,89	7,77
4	1,97	—	—	0,31	3,84	1,66	5,81	1,36	—	—	—	—	1,36	7,17
5	2,19	—	—	0,20	3,51	1,40	5,11	2,16	—	—	—	—	2,16	7,27
6	1,70	—	—	0,35	2,16	1,16	3,67	2,01	0,20	0,05	0,18	0,03	2,47	6,14
7	1,09	0,15	—	0,17	1,51	1,02	2,85	1,73	0,09	0,08	0,10	—	2,00	4,85
8	1,50	0,06	0,22	0,10	2,04	1,06	3,48	2,14	—	0,44	0,06	0,45	3,09	6,57
9	3,04	—	—	—	3,57	1,12	4,69	2,50	—	—	—	—	2,5	7,19

Примечание. 1 — до воздействия поля; 2 — сразу после воздействия поля; 3—9 — через 2, 4, 24, 168, 336, 504, 720 часов после воздействия поля.

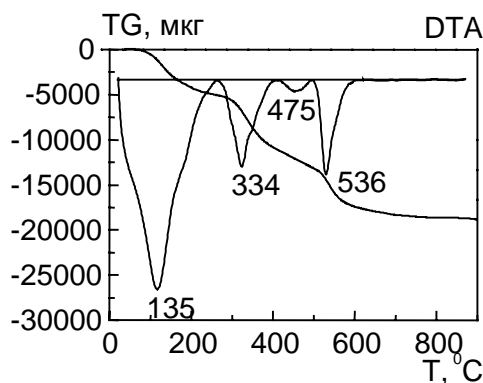


Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа образца геля ОГИ до воздействия поля

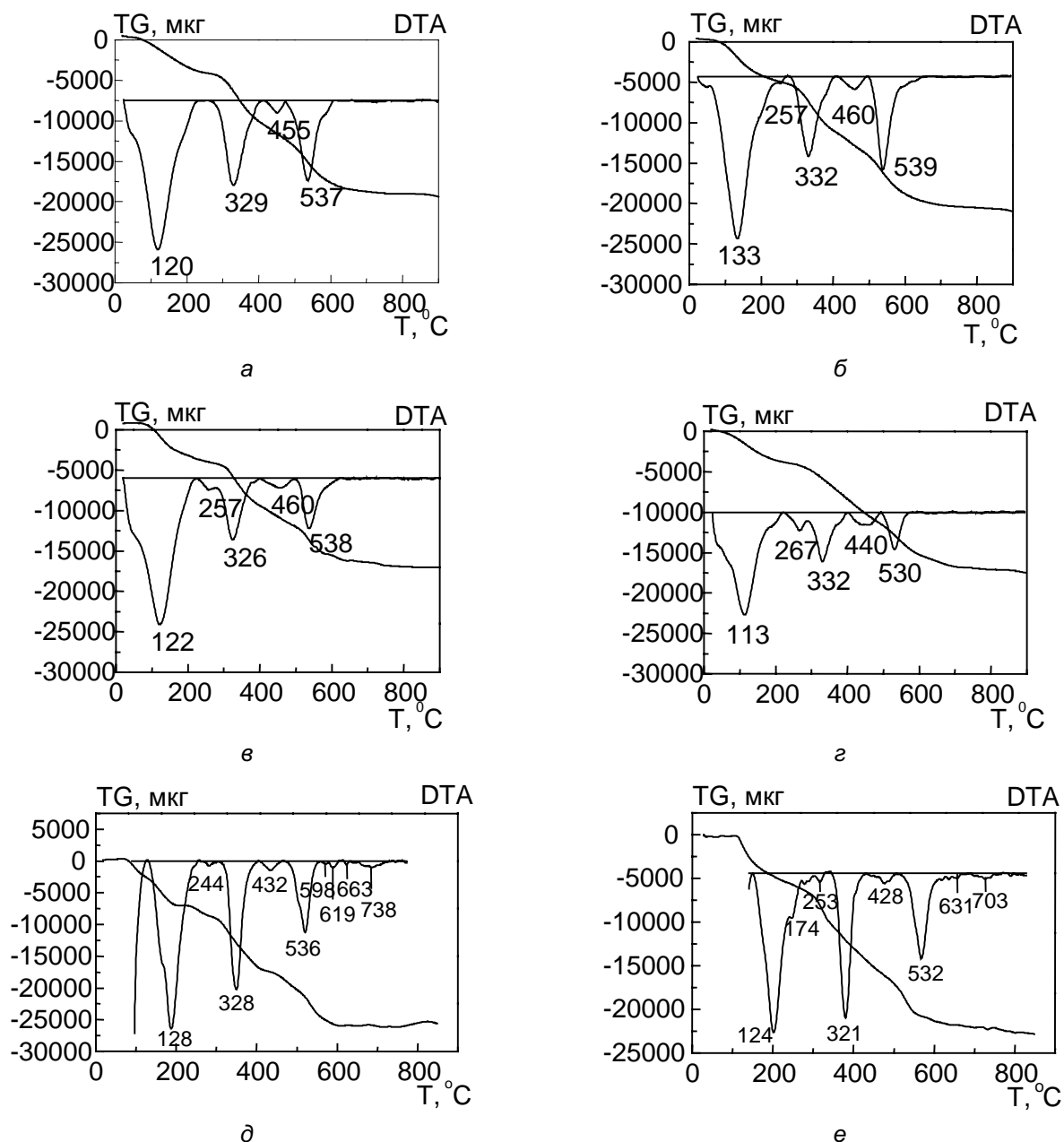


Рис. 2. Кривые дифференциального термического анализа образца геля ОГИ:

а — сразу после воздействия поля; б—е — через 2, 4, 24, 168, 336 часов после воздействия поля

2. Результаты и их обсуждение

Влияние магнитных полей на оксигидратные гели весьма специфично. Следовало бы ожидать, что эффект магнитной обработки должен после кратковременного возрастания постепенно самопроизвольно снижаться и исчезать. В случае с гелевой оксигидратной системой сразу после воздействия магнитного поля система практически не изменяется. Эффект воздействия проявляется после определенного времени запаздывания.

Например, на рис. 4 представлены изотермы сорбции бихромат ионов гелем ОГЖ. В работе [1] сообщалось о том, что под действием постоянного магнитного поля повышается сорбционная активность оксигидратных гелей. Для данного образца влияние поля проявляется только через неделю после воздействия поля.

Сразу после воздействия поля изменения в образце минимальны. Затем начинается перераспределение структурной воды в геле оксигидрата иттрия. Это приводит к изменению температур

дегидратации и количества отщепляющейся на каждой ступени воды. Появляются новые ступени дегидратации. Наиболее выраженные отличия дериватограмм до и после воздействия магнитного поля обнаруживаются после выдержки обработанного полем образца при комнатной температуре в течение 7 суток.

Эффект запаздывания объясняется следующим образом. Молекулы оксигидрата, имеющие энергетически близкие конформации, объединены в пейскекеры. Образуется синхронизированная полимерная цепь. В соответствии с данным конформационным строением вокруг оксигидратных фрагментов в гелевой фазе образуется достаточно сложный двойной электрический слой (ДЭС). Формируется некоторая доменная структура, которая обладает минимальной поверхностной энергией.

Аналогичный эффект запаздывания обнаруживается и при анализе термограмм образца геля ОГИ, представленных на рис. 1—3.

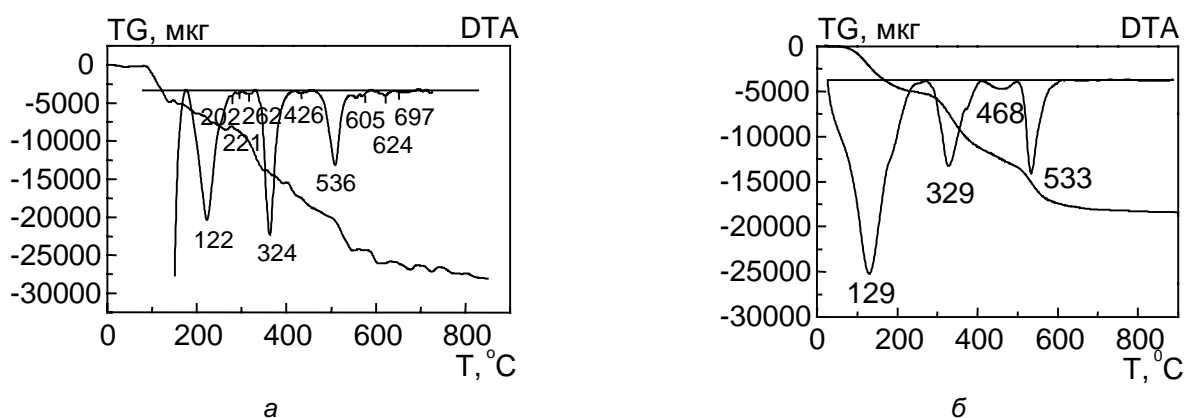


Рис. 3. Кривые дифференциального термического анализа образца геля ОГИ:

а, б — через 504, 720 часов после воздействия поля

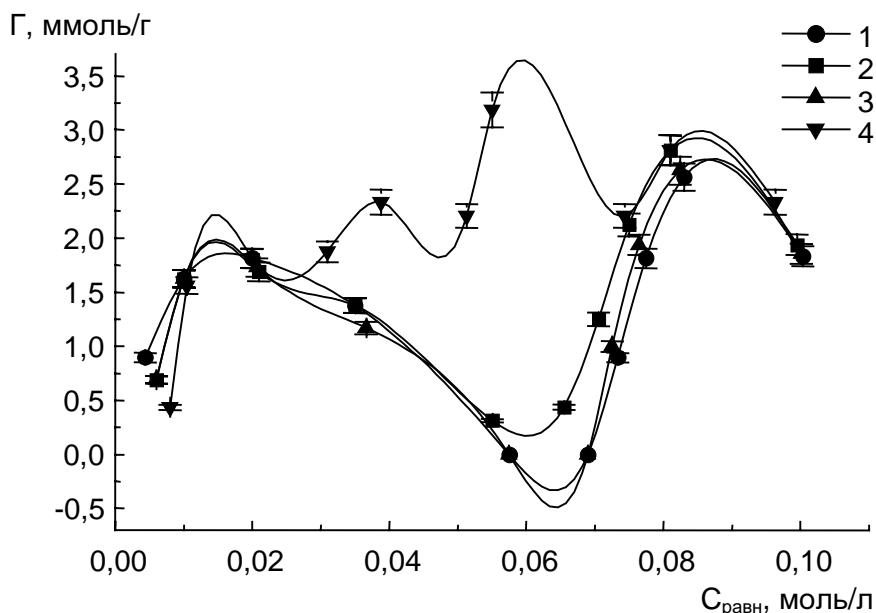


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ гелем ОГЖ

Образец модифицирован НТФ и бихромат-ионами; молярные отношения $\text{Cr}/\text{Fe} = 0,15$; $\text{НТФ}/\text{Fe} = 0,1$; $t_{\text{синт}} = 20^\circ\text{C}$; время воздействия ПМП 2 часа: 1 — до воздействия ПМП; 2—4 сразу после воздействия, через сутки, через 7 дней.

Поскольку гелевая система является живой, в ней развиваются процессы самоорганизации. Самопроизвольное изменение конформационного строения гелевых фрагментов вызывает ответную реакцию — изменение конфигурации ДЭС. Пульсационное движение ионов в гелевой

фазе, то есть наблюдение электротока в гелевых проводниках второго рода, впервые зафиксировано нами экспериментально [7]. На движущиеся заряженные частицы (гидратированных ионов ДЭС) действует постоянное магнитное поле при помещении геля в установку.

Магнитное поле в первую очередь видоизменяет гидратную оболочку ДЭС, а затем меняет и структурную организацию ДЭС. Вслед за этим процессом замедленно меняется и конформация полимерных оксигидратных гелевых диполей, так как структура ДЭС есть производная структуры оксигидратной матрицы (это своеобразная рамка с движущимся током). При этом минимизируется поверхностная энергия. После снятия воздействия магнитного поля гидратная оболочка ДЭС приобретает квазистабильность. Полимерный оксигидратный фрагмент меняет свое конформационное строение очень медленно, так как перестройку тормозит действие упругих межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса между элементами конформеров. В результате структура геля становится иной (отличной от исходной) лишь через неделю или даже через больший отрезок времени. При этом наблюдается дифференциация структурной воды в соответствии с новой конфигурацией макромолекулы полимерного остова. Все это наблюдается на дериватограммах (рис. 1—3).

При этом макромолекула практически не разрушается, но меняет свою конфигурацию. Об этом свидетельствует баланс связанной воды в оксигидрате иттрия (табл. 2). Силы упругого взаимодействия Ван-дер-Ваальса продолжают действовать практически по прежним направлениям, и через некоторое время макромолекулы полимера начинают перестраиваться, стремясь к первоначальному строению. При этом может происходить даже разрыв связей, что отражается на нарушении баланса связанной воды (через 2 недели после воздействия). И вновь, за изменением строения оксигидратной макромолекулы следует изменение ДЭС. Через месяц молекула оксигидрата иттрия приобретает конформационное строение близкое к первоначальному. Об этом свидетельствуют полученные дериватограммы геля оксигидрата иттрия через 2, 3, 4 недели после воздействия магнитным полем.

Заключение

Обнаружен эффект запаздывания проявления новых свойств в оксигидратах иттрия и железа под действием магнитного поля. Через неделю после воздействия постоянного магнитного поля наблюдается резкое возрастание сорбционной способности геля оксигидрата железа. При анализе кривых дифференциального термического анализа образцов оксигидрата иттрия выявлено, что в течение длительного времени после облучения происходит постепенное перераспределение структурной воды, что отражается в нарушении баланса связанной воды через 2 недели после облучения. Через месяц структура оксигидрата иттрия приобретает конформационное строение близкое к первоначальному.

Работа выполнена по гранту РФФИ–Урал (проект № 04–03–96050).

Список литературы

1. Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г., Апаликова И.Ю. и др. Влияние магнитного поля на сорбционные и реологические свойства оксигидратных гелей железа // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2005. № 2. С. 73—77.
2. Ю.И. Сухарев, Юдина Е.П., Крупнова Т.Г., Платонова Г.В. Влияние магнитного поля на процессы структурообразования в гелях оксигидрата иттрия // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2003. № 3. С. 76—84.
3. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрических и магнитных полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2002. № 4. С. 109—113
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. С. 194.
6. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Лукьянчикова О.Б. Бифуркация удвоения периода пейсмекеров в гелевых оксигидратных системах // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2004. № 2. С. 128—132.
7. Сухарев Ю.И., Кострюкова А.М., Марков Б.А. Экспериментальные фазовые диаграммы токовых характеристик гелевых систем оксигидрата циркония // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2005. № 2. С. 58—62.