

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ИТТРИЯ (III)

Т.Г. Крупнова, О.В. Ракова, А.М. Кострюкова

Изучены реологические свойства гидрогелей оксигидрата иттрия (III). Гидрогели оксигидрата иттрия обладают выраженными неньютоновскими свойствами. Исследована зависимость вязкости от времени деформации гидрогелей при различных скоростях сдвига.

Ключевые слова: гидрогель оксигидрата иттрия, максимум кривой течения, кинетика, формирование структуры.

Введение

Литературные данные о реологических свойствах неорганических гидрогелей крайне скупы [1–5], тогда как реология, пожалуй, единственный прямой метод позволяющий изучать особенности структурообразования коллоидных систем. В настоящей работе продолжены начатые нами ранее [6] исследования реологических свойствах гидрогелей оксигидрата иттрия (III), проанализированы оригинальные экспериментальные данные. Предыдущие исследования [4–6] свидетельствуют о сложном изменении реологического поведения оксигидратных гелевых систем в зависимости от условий формирования гелей. Ряд особенностей их поведения ранее [6] связывался с существованием в гелевой фазе мезофазоподобных ламеллярных структур. Для оксигидратных гелей целого ряда металлов, а именно иттрия, циркония, ниобия, был обнаружен эффект дилатансии [4]. Для более глубокого понимания особенностей реологического и структурного поведения гидрогелей оксигидрата иттрия [3] представляет интерес дальнейшее детальное исследование и комплексный анализ экспериментальных данных, чему и посвящена данная работа. При этом учитывался опыт, накопленный при исследовании подобных и других дисперсных систем [1–5, 7–10].

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов гидрогелей оксигидрата иттрия (III) (ОГИ) использовали соль нитрат иттрия (III). Осаждение гидрогелей проводили 1 М раствором гидроксида натрия до установления $\text{pH } 9,00 \pm 0,05$. Гидрогель выдерживали в течение 30 минут, затем отделяли от маточного раствора декантацией, дважды промывали дистиллированной водой и помещали в измерительную ячейку. Концентрация приготовленного гидрогеля по иттрию составляла 0,3 моль/л. Гидрогели синтезировали в условиях термостатирования при температурах $293 \pm 0,5$; $298 \pm 0,5$; $303 \pm 0,5$; $308 \pm 0,5$; $313 \pm 0,5$ К, реологические свойства изучали при тех же температурах, соблюдая изотермический режим.

Реологические кривые были получены путем измерения зависимости напряжения сдвига от скорости деформации на ротационном вискозиметре «Реотест-2». Согласно паспортным данным вискозиметра, точность измерений составляла $\pm 3\%$. Измерения проводили с использованием адаптера измерительной системы N/N1 коаксиальной геометрии, соотношение радиусов цилиндров составляло 0,99. Заданное количество гидрогеля ОГИ (10 см^3) помещали в измерительную ячейку, состоящую из системы коаксиальных цилиндров. Термостатировали систему при заданном значении температуры ($293 \pm 0,5$; $298 \pm 0,5$; $303 \pm 0,5$; $308 \pm 0,5$; $313 \pm 0,5$ К) в течение 30 минут, затем устанавливали необходимую скорость деформации, начиная с минимальной. Отсчет производили спустя 20 минут после включения соответствующей скорости.

Для изучения развития напряжений во времени гидрогель ОГИ помещали в измерительную ячейку, термостатировали в течение 30 минут, затем устанавливали необходимую скорость деформации, отсчет производили в течение 120 минут через каждые 2 минуты.

Проверка методик измерения на трех исследуемых образцах, синтезированных в одинаковых условиях, показала их достаточно высокую надежность; отклонения полученных значений измеряемых параметров от средних не превышало 0,5–1 %.

Микрофотографии получены с помощью поляризационного микроскопа МИК-8.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Были изучены кривые течения и вязкости гидрогелей ОГИ (рис. 1, 2). Для изучения реологических свойств был использован CR-реометр с контролируемой скоростью сдвига, в результате измерений получали значения напряжений сдвига. Кривые течения были построены в виде зависимостей напряжений сдвига от скорости сдвига, как это принято в литературе [7]. На рис. 1, а представлены кривые течения для пяти возрастающих значений температуры (от 293 до 313 К). Поскольку в данной серии экспериментов при графическом изображении полученных зависимостей на одной плоскости координат наблюдается наложение кривых, для наглядности каждая кривая течения изображена на отдельной плоскости, в то время как ось ординат является общей. Как и большинство коллоидных систем [8] гидрогели ОГИ обладают ярко выраженными неньютоновскими свойствами. Однако кривые течения имеют нетрадиционную форму. На кривых течения (см. рис. 1, а) наблюдаются отклонения от монотонного возрастания напряжений сдвига с увеличением скорости течения гидрогелей.

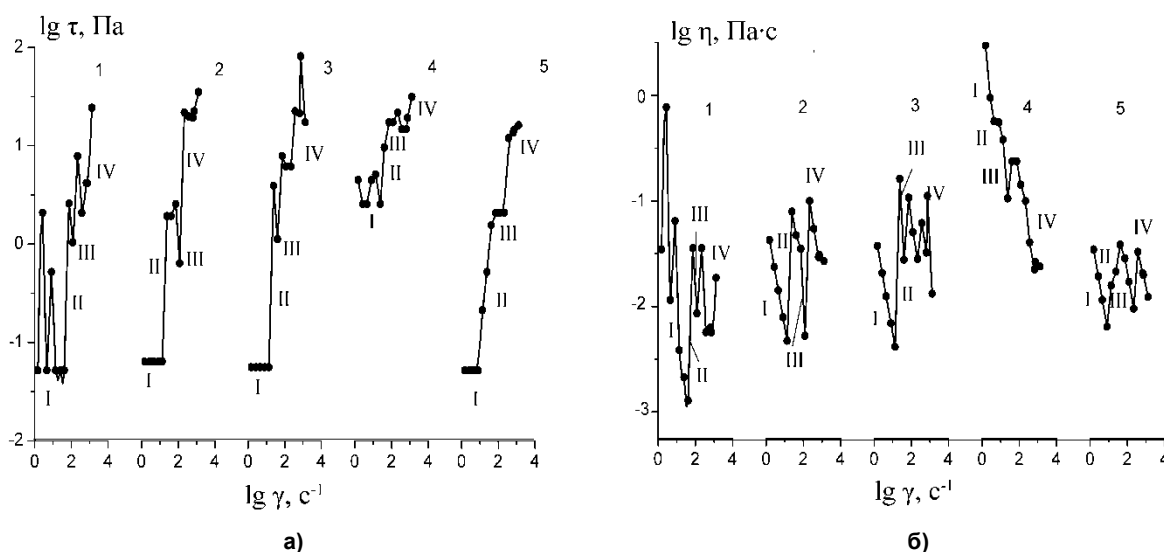


Рис. 1. Полные реологические кривые гидрогелей ОГИ в логарифмических координатах: а – «скорость сдвига – напряжение сдвига», б – «скорость сдвига – динамическая вязкость»; 1, 2, 3, 4, 5 – T = 293; 298; 303; 308; 313 К

Из литературы [9] известно, что для гетерофазных систем, появление кривых течения с максимумом отражает морфологические перестройки. Для растворов и расплавов полимеров (например, смесей несовместимых полимеров) при высоких скоростях сдвига Малкиным и Виноградовым обнаружен «спурт-эффект» («spurt-effect») [9], заключающийся в резком увеличении скорости течения материалов в условиях практически постоянного напряжения сдвига.

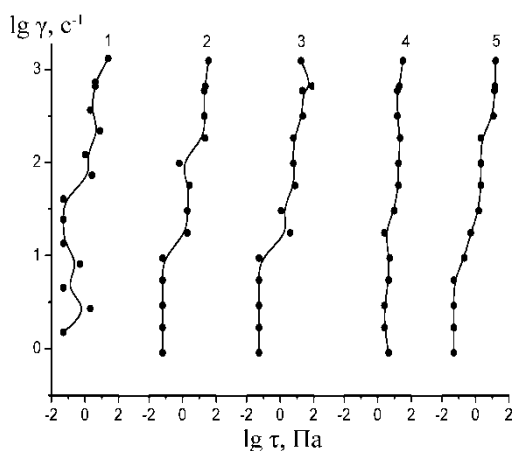


Рис. 2. Полные реологические кривые гидрогелей ОГИ в логарифмических координатах «напряжение сдвига – скорость сдвига»: 1, 2, 3, 4, 5 – T = 293; 298; 303; 308; 313 К

Описан [10] «спурт-эффект» при высоких скоростях сдвига для смесей жидкокристаллических полимеров. Если перестроить кривые течения гидрогелей ОГИ в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига (рис. 2), то наглядно видно, что подобный эффект характерен для гидрогелей ОГИ, но проявляется он в основном в области низких и средних скоростей сдвига.

На кривых течения гидрогелей ОГИ (см. рис. 2) наблюдаются 1–2 S-образных перегиба. Тенденция к S-образным кривым течения характеризует некоторую схожесть течения оксигидратных гидрогелей с течением полимерных жидкокристаллических систем. Подобно им, для оксигидратных гидрогелей характерна чувствительность кривых вяз-

кости к температуре. Зависимость вязкости от температуры не является экспоненциальной, а зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ – нелинейна, поэтому нет возможности оценить энергию активации вязкого течения. Значения вязкости изменяются на 2–3 десятичных порядка при незначительном изменении температуры (рис. 1, б), что, принимая во внимание точность эксперимента ($\pm 3\%$) и высокую сходимость результатов измерений (отклонение от среднего 0,5–1%), не может считаться случайной погрешностью эксперимента. Данные эффекты были обнаружены в нашей предыдущей работе [6], среди возможных причин данного эффекта были названы изменение степени полимеризации гидрогелей, полученных при разных скоростях сдвига и формирование различных жидкокристаллических структур. Однако, некоторая схожесть все же не позволяет полностью экстраполировать причины аномалии вязкости органических жидкокристаллических полимеров на аномальное течение неорганических гидрогелей, молекулы которых также имеют полимерную природу. Говоря о гидрогелях, следует иметь в виду изменение степени дисперсности, которое относится к морфологии образца, а не изменение структуры жидкого кристалла.

Проанализируем кривые течения гидрогелей ОГИ более детально. Кривые течения с максимумами, построенные в координатах скорость сдвига – напряжение сдвига, наблюдаются при всех выбранных температурах эксперимента (см. рис. 1, а). Наибольшее количество максимумов (четыре) характерно для кривой полученной при температуре 293 К. При температурах 303 и 298 К, 308 К построенные кривые течения имеют три и два максимума соответственно. И наконец, на кривой течения, полученной при температуре 313 К (рис. 1, а, кривая 5) максимум вообще отсутствует, наблюдается только перегиб. По-видимому, с увеличением температуры система становится более гомогенной, что приводит к более монотонному течению гидрогеля.

С некоторыми приближениями на кривых течения можно выделить четыре участка (см. рис. 1). В области низких скоростей сдвига ($1,5 \dots 13,5 \text{ с}^{-1}$, участок I) сдвига гидрогель ОГИ обладает малой вязкостью, изменение напряжений при сдвиге в этом случае мало и на кривой течения наблюдается пологий участок (см. рис. 1, а). Наблюдается резкое падение вязкости с увеличением скорости сдвига (см. рис. 1, б). В общем случае, характер течения гидрогелей определяется скольжением двух сред, дисперсной фазы (непосредственно оксигидратной матрицы) и дисперсионной среды (межмицеллярной воды), относительно друг друга. Таким образом, одной из причин характерного реологического поведения гидрогелей на участке I является ориентация оксигидратных молекул в направлении сдвига. Такое упорядочение взаимного расположения молекул снижает сопротивление течению. В литературе [7] отмечена и другая причина снижения вязкости при увеличении скорости сдвига. Слои воды при сдвиге удаляются с поверхности частиц гидрогеля, и это приводит к снижению уровня межмолекулярного взаимодействия, в результате чего снижается сопротивление течению.

При средних скоростях сдвига ($13,5 \dots 40,5 \text{ с}^{-1}$, участок II) вязкость и напряжение сдвига скачкообразно возрастают с увеличением скорости сдвига. При увеличении скорости сдвига происходит увеличение степени дисперсности гидрогеля, разрушение полимерных агрегатов до более мелких частиц, которые, сближаясь, контактируют между собой. Особенностью реологического поведения гидрогелей ОГИ на участке II является то, что по мере сближения частиц дисперсной фазы, несмотря на рост количества контактов, «рыхлость» структуры в целом возрастает, происходит переход межмицеллярной жидкости в оксигидратную гидрогелевую матрицу, что приводит к общей стесненности и возрастанию вязкости.

Участок III на кривых течения, полученных при различных температурах эксперимента, локализован в области различных скоростей сдвига. На данном участке вязкость и напряжение при сдвиге уменьшаются. Сразу за ним следует область неустойчивого течения (скорости сдвига $121,5 \dots 1312 \text{ с}^{-1}$, участок IV), содержащая в зависимости от температуры эксперимента 1–3 максимума.

Фактически на участке III система выходит на новый режим деформирования. В связи с этим, представляет интерес рассмотреть изменение вязкости при каждой скорости сдвига более детально во времени. На рис. 3 представлены кинетические зависимости изменения вязкости при температуре 298 К. Кривые 1–5 (см. рис. 3) соответствуют участку I на зависимости вязкости от скорости сдвига (рис. 1, б, кривая 2). На кривых наблюдается многостадийное развитие динамической вязкости (ступенчатый вид) и можно выделить несколько типов стационарных режимов течения, причем выход на каждый режим течения происходит в течение длительного времени.

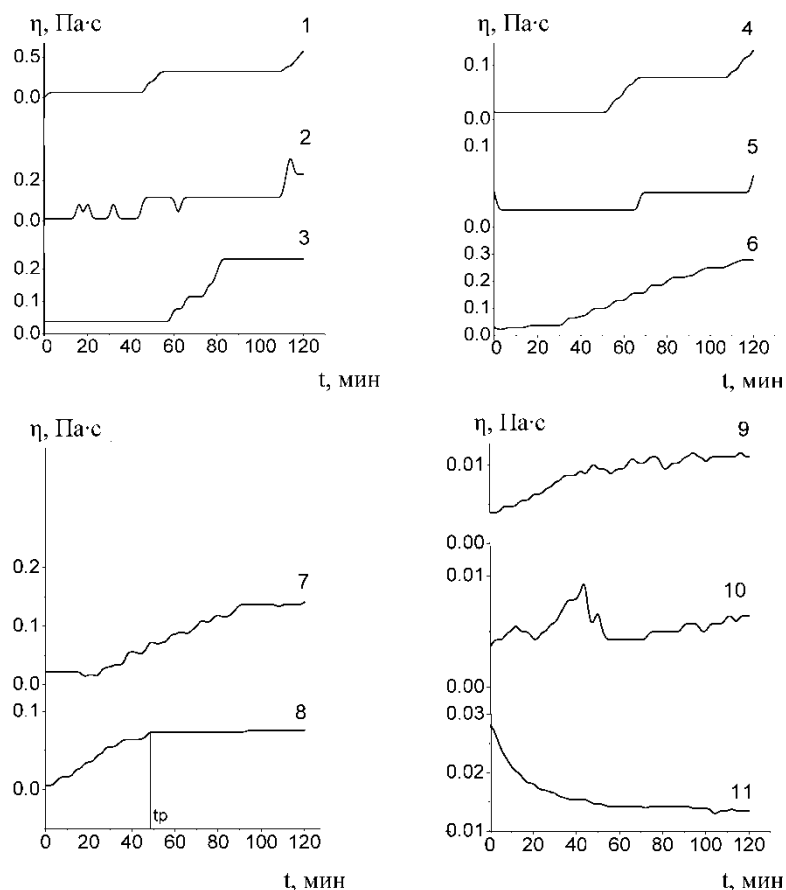


Рис. 3. Кинетика изменения вязкости: при скорости сдвига $1,5 \text{ с}^{-1}$ – кривая 1; $2,7 \text{ с}^{-1}$ – кривая 2; $4,5 \text{ с}^{-1}$ – кривая 3; $8,1 \text{ с}^{-1}$ – кривая 4; $13,5 \text{ с}^{-1}$ – кривая 5; $24,3 \text{ с}^{-1}$ – кривая 6; $40,5 \text{ с}^{-1}$ – кривая 7; $72,9 \text{ с}^{-1}$ – кривая 8; $121,5 \text{ с}^{-1}$ – кривая 9; $218,7 \text{ с}^{-1}$ – кривая 10; 1312 с^{-1} – кривая 11

Основной причиной такой многостадийности может быть структурирование образца при наложении внешней нагрузки. В поле сдвига полимерные молекулы гидратированного оксигидрата иттрия располагаются под определенным углом к стенке коаксиального цилиндра реотеста. Вязкость гидрогеля постепенно возрастает, через некоторое время экспозиции может происходить «проскальзывание» гидрогеля и формируется новый слой молекул в пристенном пространстве, а система выходит на новый режим деформирования. В зависимости от скорости сдвига и времени экспозиции появляются определенные значения угла между соседними слоями и направлением сдвига. Формируется слоевая упорядоченность, имеющая сдвиговую инерционность, за счет которой повышается вязкость системы.

При дальнейшем увеличении скорости сдвига характер кривых несколько изменяется. Кривые 6, 7 на рис. 3 соответствуют участку II полной реологической кривой (рис. 1, б, кривая 2). На начальном этапе вязкость с некоторой неустойчивостью увеличивается, ступени становятся меньше, их количество увеличивается. При данных скоростях гидрогель приобретает большую свободу перемещения, происходит разрушение крупных агрегатов гидрогеля, частицы, формирующие слои становятся мельче, слои тоньше. На формирование каждого слоя требуется меньше времени. Общий рост вязкости связан с увеличением степени дисперсности системы. На кривой вязкости (см. рис. 1, б) это проявляется скачкообразным увеличением вязкости и появлением максимума в связи со сменой характера течения гидрогеля.

Участку III полной реологической кривой соответствуют кинетические зависимости, полученные при скоростях сдвига $72,9$ и $121,5 \text{ с}^{-1}$ (рис. 3, кривые 8, 9). На начальной стадии деформирования вязкость ступенчато увеличивается, а затем при $t > t_p$ формируется плато-область (кривая 8) или наблюдается режим неустойчивого течения (кривая 9). Следовательно, при данных скоростях сдвига после того, как время деформирования системы превысит некоторое t_p слоевая структура становится неустойчивой, новые слои не формируются (кривая 8) либо происходит деструкция сформированной в начальный период деформации структуры (кривая 9).

Предложенный нами механизм слоевого упорядочения гидрогеля в процессе сдвига подтверждается микроскопическими исследованиями (рис. 4), и проясняет появление участков III и IV на полной реологической кривой. Они в графической форме отражают явления разрушения слоевой структуры гидрогеля, сформированной при низких и средних скоростях сдвига. На рис. 4 представлены фотографии, отражающие морфологические изменения гидрогеля в процессе деформации. Они были выполнены по методике аналогичной, предложенной Куличихиным в работе [10]. После продолжительного деформирования гидрогеля в течение 120 минут мы осторожно извлекали из измерительной ячейки часть гидрогеля и наблюдали изменение морфологии в поляризационный микроскоп. Эту операцию повторяли для каждой скорости сдвига.

При низких и средних скоростях сдвига в поляризованном свете была получена «мозаичная» текстура гидрогеля (рис. 4, а), характерная для смектической мезофазы [11], то есть слоевого упорядочения гидрогеля. Также при низких скоростях были получены изображения, показанные на рис. 4, б. Внутри каждого из фрагментов гидрогеля на предметном стекле видны окрашенные в поляризованном свете «пластинки», формирующие слои.

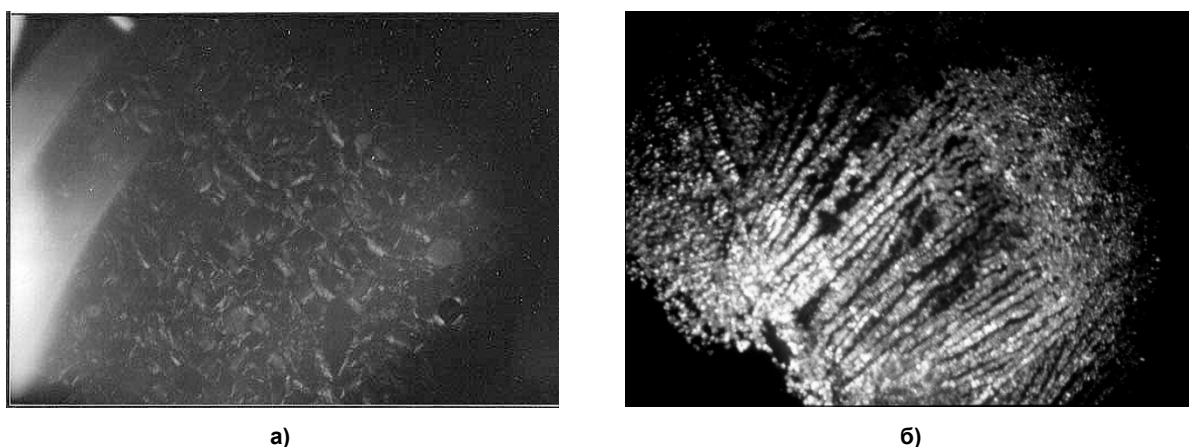


Рис. 4. Конфокальная мозаичная текстура гидрогеля ОГИ (а), николи скрещены (увеличение $\times 150$);
Окрашенная пластинчатая текстура (б), николи скрещены (увеличение $\times 100$)

Кривые 10, 11 (см. рис. 3) иллюстрируют новый режим деформации гидрогеля и соответствуют участку IV полной реологической кривой. При высоких скоростях сдвига наблюдается режим неустойчивого течения. Снижение вязкости со временем объясняется ориентацией диспергированной фазы вдоль направления течения. На кривых вязкости (см. рис. 1, б) наблюдается появление максимума вязкости при высоких скоростях сдвига, который обусловлен затратами энергии на деформирование оксигидратной матрицы, между полимерными молекулами которой действуют силы Ван-дер-Ваальса.

Заключение

Оксигидратные гидрогели обладают ярко выраженными неньютоновскими свойствами. На кривых течения и вязкости наблюдаются отклонения от монотонного возрастания напряжений сдвига и динамической вязкости с увеличением скорости течения гидрогелей. Аномальное течение неорганических гидрогелей, молекулы которых имеют полимерную природу связано с морфологическими изменениями образцов. Предложен механизм слоевого упорядочения оксигидратных гидрогелей в процессе сдвиговых деформаций при низких и средних скоростях сдвига. Для оксигидратных гидрогелей характерна чувствительность кривых вязкости к температуре.

Литература

1. Santos, L.R.B. Sol-hydrogel transition in SnO_2 colloidal suspensions: Viscoelastic properties / L.R.B. Santos, C.V. Santilli // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – № 1. – P. 153–157.
2. Chepurna, I.K. Rheology of zirconium dioxide hydrogelation / I.K. Chepurna, V.A. Kanibolot-skyu, V.V. Strelko // *III International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics: Program and Summaries*. – Moscow: Moscow State University, 2008. – P. 86–87.

3. Rheological study of titanium oxide-based hydrogels / A. Bleuzen, S. Barbouh-Doeuff, P. Flaud and C. Sanchez // *Materials Research Bulletin*. – 1994. – Vol. 29. – Is. 12. – P. 1223–1232.
4. Suchsrev, Yu.I. Effect of discontinuous and dilatant viscosity behavior in structured oxyhydrate hydrogel systems / Yu.I. Suchsrev // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2004. – Vol. 249. – P. 135–139.
5. Антоненко, И.В. Периодические свойства гелей оксигидрата циркония: дис. ... канд. хим. наук / И.В. Антоненко. – Челябинск: ЮУрГУ, 1999. – 172 с.
6. Sucharev, Yu.I. Rheological properties of yttrium oxyhydrate hydrogels / Yu.I. Sucharev, T.G. Krupnova // *Chemistry Preprint Archive*. – 2001. – Vol. 2001. – Is. 12. – P. 79–89.
7. Шрам, Г. Основы практической реологии и реометрии: моногр. / Г. Шрам. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
8. Бибик, Е.Е. Реология дисперсных систем: моногр. / Е.Е. Бибик. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. – 172 с.
9. Виноградов, Г.В. Реология полимеров: моногр. / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. – М.: Химия, 1977. – 438 с.
10. Kulichikhin, V. Specific rheology-morphology relationships for some blends containing LCPs / V. Kulichikhin, E. Plotnikova, A. Subbotin // *Rheologica Acta*. – 2001. – № 40. – P. 49–59.
11. Беляков, В.А. Оптика холестерических жидких кристаллов: моногр. / В.А. Беляков, А.С. Сонин. – М.: Наука, 1982. – 360 с.

Поступила в редакцию 20 марта 2012 г.

RHEOLOGICAL PROPERTIES HYDROGELS OF YTTRIUM (III) OXYHYDRATE

Rheological properties of hydrogels of yttrium (III) oxyhydrate have been studied. Hydrogels of yttrium oxyhydrate have strong non-newtonian properties. The dependence of viscosity on the time of deformation of hydrogels has been studied at different shear rates.

Keywords: hydrogel of yttrium oxyhydrate, flow curve with maxima, kinetic, structure formation.

Krupnova Tatyana Georgievna – PhD (Chemistry), Associate Professor of Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Крупнова Татьяна Георгиевна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

Rakova Olga Victorovna – PhD (Chemistry), Associate Professor of Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ракова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: olgarakova78@yandex.ru

Kostruykova Anastasiya Mikhailovna – PhD (Chemistry), Associate Professor of Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кострюкова Анастасия Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: anmikost@mail.ru