

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СВОЙСТВА ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЕЙ ЖЕЛЕЗА И ИТТРИЯ

Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, И.Ю. Апаликова, Е.П. Юдина

Изучено влияние магнитных полей на реологические и сорбционные свойства оксигидратных гелей железа и иттрия. Найдено, что под действием поля происходит увеличение динамической вязкости гелей, в случае оксигидрата иттрия исчезает дилатантная разорванность полной реологической кривой. Действие магнитного поля приводит к увеличению сорбционной активности оксигидратных гелей. Обнаружен эффект запаздывания при действии постоянного магнитного поля на воздушно сухие образцы гелей оксигидратов железа и иттрия.

Введение

При электромагнитной обработке коллоидно-химических систем могут возникать весьма заметные эффекты [1]. Это является следствием своеобразного «умножающего» действия развитой поверхности раздела фаз. Происходящие изменения в данных условиях сохраняются длительное время, а в ряде случаев они необратимы.

В литературе имеются данные о влиянии магнитного поля напряженностью 16...64 кА/м на адсорбцию тетрахлорметана гидрогелями железа [1]. Упоминается [2] о влиянии магнитного поля равного 7 Тл на процессы старения, в частности морфологию аморфного гидроксида железа (III). Однако природа данного явления до сих пор остается неясной, работы носят описательный характер.

В данной работе изучено влияние магнитного поля на сорбционные свойства гранулированных оксигидратных гелей железа (ОГЖ), иттрия (ОГИ) и реологические характеристики свежеосажденных осадков.

Экспериментальная часть

Для исследования реологических свойств использовали свежеприготовленные гели, синтезированные методом щелочного осаждения из растворов соответствующих солей, хлорида железа (III), нитрата иттрия (III). Осаждение велось 1 М 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 реологических свойств гелей ОГЖ и ОГИ проводились в изотермических условиях. Свежеприготовленные гели подвергали воздействию деформации сдвига в системе коаксиальных цилиндров ротационного вискозиметра «Rheotest-2».

Гранулированные образцы геля готовили осаждением аммиаком по методике описанной в работе [3, 4].

Магнитные поля создавали специально сконструированными в лаборатории приборами. Напряженность постоянного магнитного поля составляла 980 Э (77985,95 А/м). Импульсное магнитное поле, создавали электрическим током напряжением 80 В, частота импульсов составляла 3 Гц.

1. Результаты изучения влияния магнитного поля на реологические свойства гелей ОГЖ

При исследовании особенностей течения гелей ОГЖ обнаружена присущая им аномалия вязкости. Она заключается в том, что коэффициент динамической вязкости, определяемый отношением напряжения сдвига к скорости сдвига, не является постоянным, как для ньютоновских материалов, а убывает по мере возрастания скорости сдвига (рис. 1). Динамическая вязкость гелей ОГЖ с увеличением скорости деформационного течения катастро-

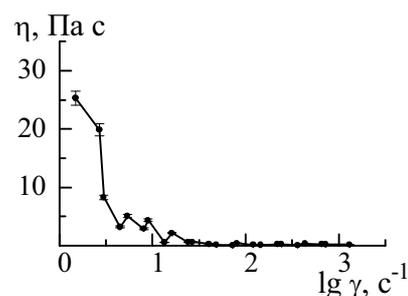


Рис. 1. Полная реологическая кривая геля ОГЖ. Время экспозиции 120 мин. $C(\text{Fe})=0,005$ моль/л, $T=298$ К

фически падает. Наблюдается эффект тиксотропного разжижения, локализованный в основном в области низких скоростей сдвига.

Поскольку полученные зависимости вязкости от скорости сдвига мало информативны, были построены ПРК в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига. Они, подобно полученным

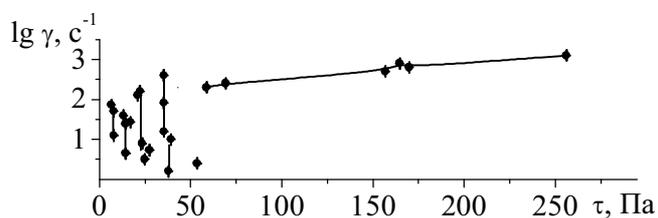


Рис. 2. Полная реологическая кривая геля ОГЖ в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига. Время экспозиции 120 мин. $C(Fe)=0,005$ моль/л, $T=298$ К

для других оксигидратных гелей [5], состоят из области рефлексов (дилатантная разорванность) и плато-области. Количество рефлексов на ПРК гелей ОГЖ для различных серий опытов варьируется. При температуре 298 К оно равно 5...6 (рис. 2), с увеличением температуры до 308 К количество рефлексов увеличивается и становится равным 6...7. При воздействии магнитного поля наблюдается увеличение количества рефлексов до 8.

Для более тонкого изучения влияния полей были исследованы реологические свойства свежеприготовленных гелей ОГЖ. На рис. 3 представлены зависимости динамической вязкости гелей ОГЖ от времени экспозиции в головке вискозиметра для скорости сдвига 3 с^{-1} .

При данной скорости сдвига на зависимостях наблюдаются периодические, возрастающие по амплитуде, максимумы вязкости (рис. 3а). Это связано с явлением резонанса [5]. Гелевую среду описывает введенный ранее для подобных систем глобальный оператор Лизеганга [6]. Молекулы геля ОГЖ обладают некоторыми дипольными моментами, следовательно, гелевая среда поляризована. Если колебания плотности гелевой фазы, описываемые оператором Лизеганга, накладываются на центробежное вращение выбранной локальной области геля (работа вискозиметра), то один из векторов поляризации резко увеличивается. Так как максимумы Лизеганга формируются в геле повсеместно, то и структурные изменения произойдут в вискозиметре повсюду. Возникает максимум динамической вязкости.

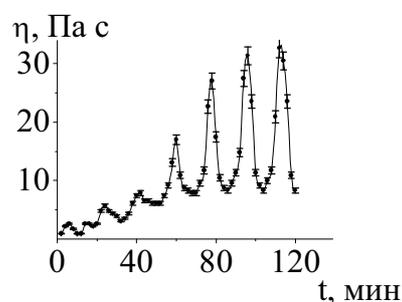
Дальнейшее деформирование приводит к разрыву связей между полимерными фрагментами и снижению вязкости. Данные процессы периодически повторяются.

Под действием импульсного магнитного поля средняя вязкость геля увеличивается, но амплитуды максимумов динамической вязкости уменьшаются (рис. 3б). Этот эффект сопровождается флексомагнитными явлениями. Действительно, сдвиговые флексомагнитные проявления на фоне большей вязкости должны уменьшиться.

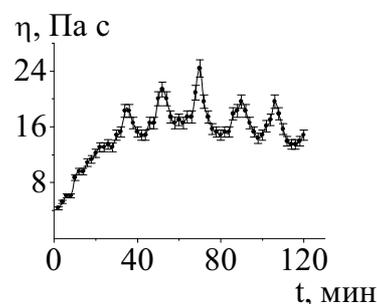
2. Результаты изучения влияния магнитного поля на реологические свойства гелей ОГИ

На ПРК гелей ОГИ в области низких скоростей сдвига наблюдается максимум вязкости (рис. 4 а–в), обусловленный дилатантным упрочнением гелевой фазы. Под действием магнитного поля абсолютные значения вязкости гелей возрастают на порядок. Это явление объясняется хаотизацией в расположении макромолекул геля под действием магнитного поля, что затрудняет послойное скольжение двух сред: гелевой фазы и дисперсионной среды. В процессе деформирования происходит переход межмицеллярной жидкости в оксигидратную гелевую матрицу, что приводит к большой стесненности в движении частиц. Эти предположения подтверждаются количеством связанной воды в составе ОГИ и распреде-

для других оксигидратных гелей [5], состоят из области рефлексов (дилатантная разорванность) и плато-области. Количество рефлексов на ПРК гелей ОГЖ для различных серий опытов варьируется. При температуре 298 К оно равно 5...6 (рис. 2), с увеличением температуры до 308 К количество рефлексов увеличивается и становится равным 6...7. При воздействии магнитного поля наблюдается увеличение количества рефлексов до 8.



а)



б)

Рис. 3. Зависимость динамической вязкости геля ОГЖ от времени экспозиции. Скорость сдвига $3,0 \text{ с}^{-1}$, а – до воздействия магнитного поля, б – время воздействия импульсного поля 60 мин

лением ее по типам. Наблюдается четкая зависимость: для одних и тех же условий синтеза геля увеличение количества связанной воды соответствует увеличению вязкости гелей (рис. 4).

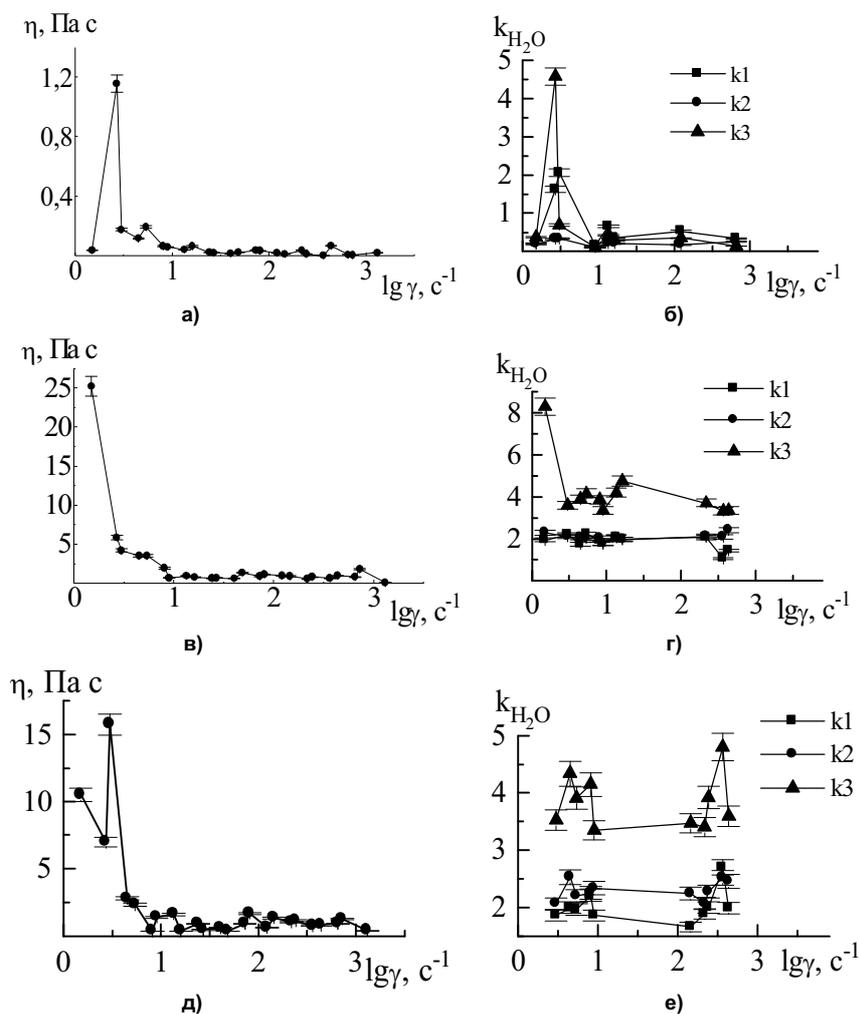


Рис. 4. Полные реологические кривые геля ОГИ (а, в, д).
Зависимость количества воды в составе геля ОГИ от скорости сдвига (б, г, е).
Время экспозиции 20 мин, $T = 298$ К. а, б – гель, до воздействия поля,
в, г – воздействие поля 20 мин, д, е – воздействие поля 40 мин.
k1 – адсорбированная вода; k2, k3 – связанная вода
аква- и гидроксо-группами (2); ол-группами (3)

После воздействия ИМП вязкость гелей ОГИ возрастает, затрудняется релаксация возникающих в системе напряжений, требуется больше усилий для деформирования системы, исчезает дилатантная разорванность полных реологических кривых (ПРК) (рис. 5).

3. Эффект запаздывания при воздействии магнитного поля на сорбционные свойства гелей ОГЖ и ОГИ

Было изучено влияние магнитного поля на сорбционные свойства гранулированных гелей ОГЖ. Для исследований использовали образцы, модифицированные с целью повышения химической устойчивости в кислой среде нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТФ). Время старения данных гелей составляло 10 лет. Обнаружено, что сорбционная активность этих состаренных полимерных материалов по отношению к ионам кальция не очень высока (рис. 6), максимальное значение сорбируемости составляло 0,24 ммоль/л. После воздействия в течение 4 часов импульсным магнитным полем наблюдалось увеличение значений сорбируемости до 0,42 ммоль/л. При воздействии постоянным магнитным полем сорбируемость возросла более чем в 2 раза и составила в точке максимума 0,8 ммоль/г.

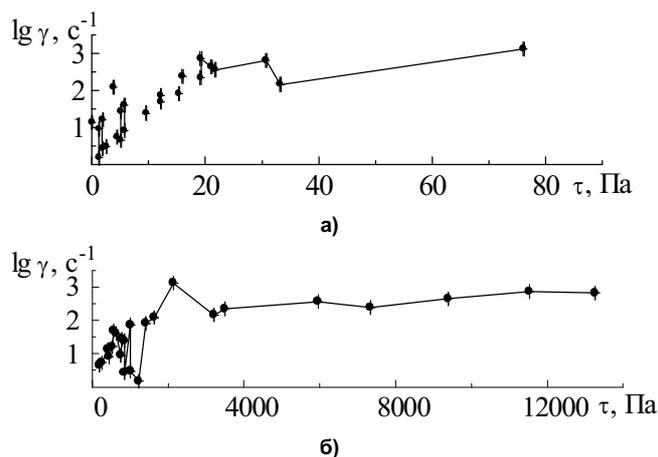


Рис. 5. Полные реологические кривые геля ОГИ в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига. Время экспозиции 60 мин. $C(Y)=0,003$ моль/л, $T = 298$ К. а – до воздействия поля; б – после 20 минут воздействия магнитного поля

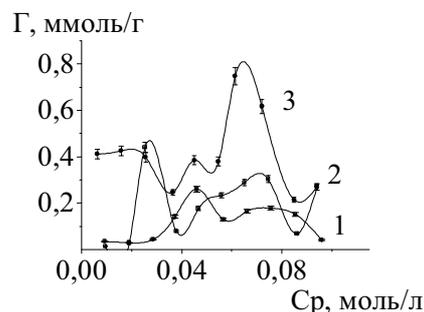


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов Ca^{2+} гелем ОГИ, 1 – до воздействия магнитного поля; 2 – после воздействия импульсного магнитного поля; 3 – после воздействия постоянного магнитного поля

Для некоторых образцов оксигидратных гелей при воздействии магнитного поля был неожиданно обнаружен эффект запаздывания. В этих случаях влияние поля на сорбционные свойства образцов проявляется лишь через 7 суток после воздействия полем (рис. 7).

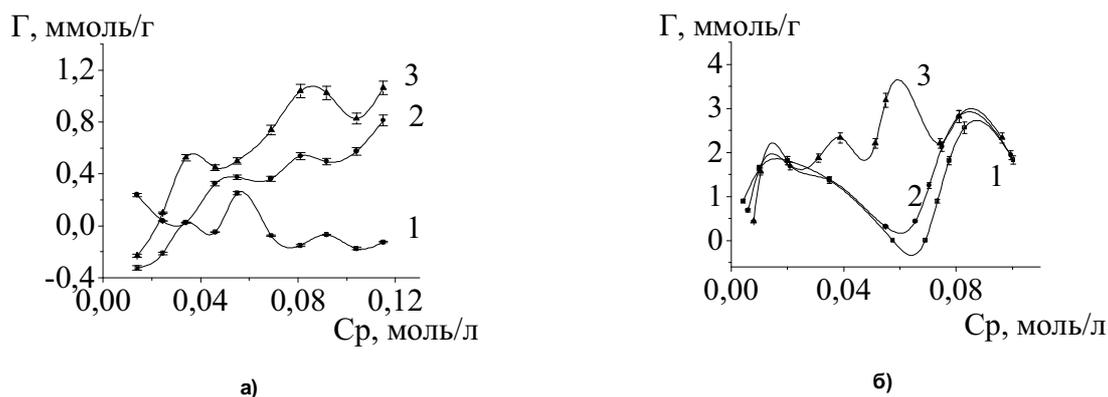


Рис. 7. Изотермы сорбции ионов Y^{3+} гелем ОГИ (а) и изотермы сорбции ионов $Sr_2O_7^{2-}$ гелем ОГИ (б): 1 – до воздействия постоянным полем, 2 – сразу после воздействия магнитным полем, 3 – через 7 суток после воздействия магнитным полем

Аналогичный эффект запаздывания обнаруживается и при анализе термограмм образца геля ОГИ, представленных на рис. 8.

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 пейсмекеры. 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.

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.

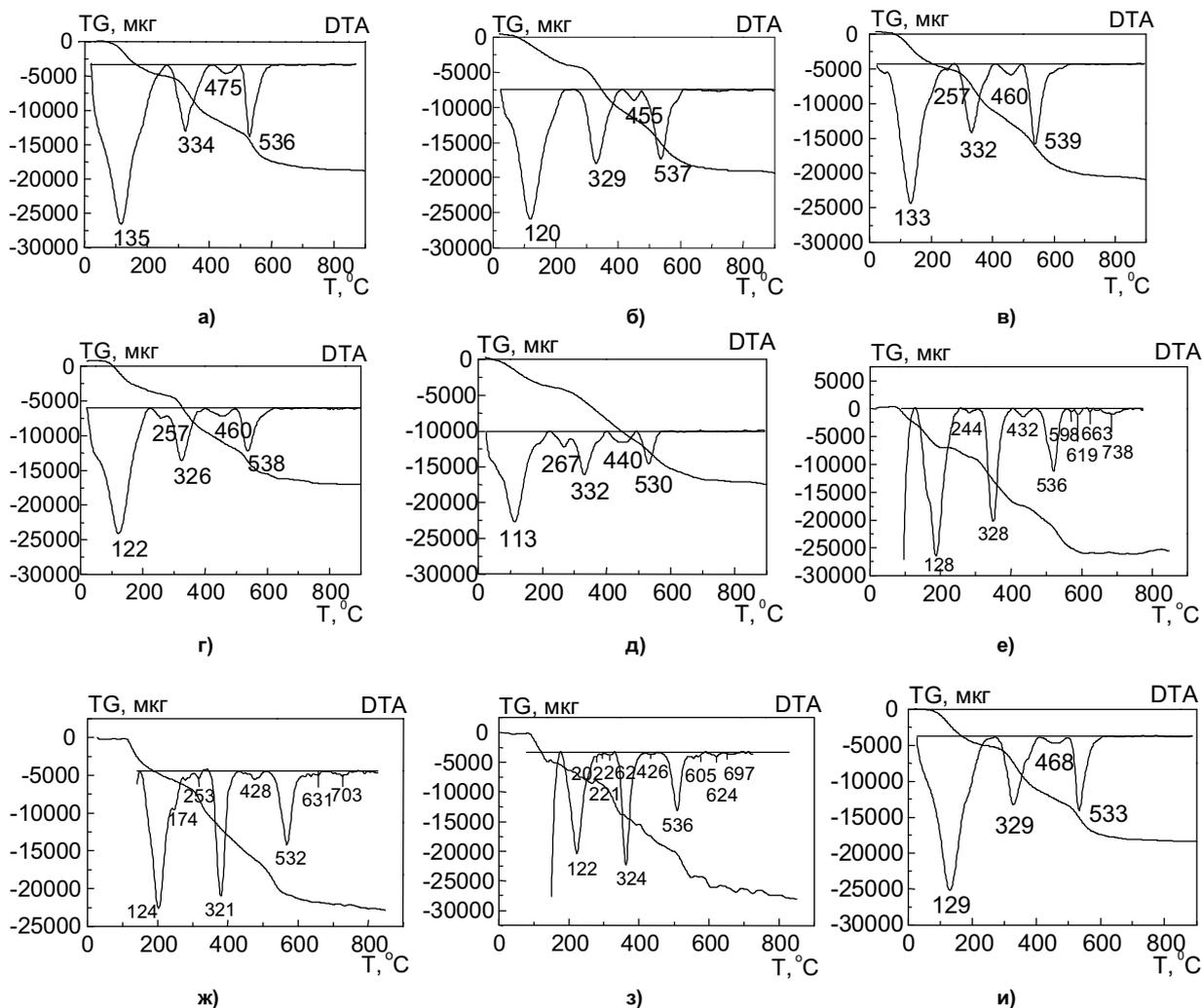


Рис. 8. Кривые дифференциального термического анализа образца геля ОГИ
а – до воздействия поля, б – сразу после воздействия поля;
в, г, д, е, ж, з, и – через 2, 4, 24, 168, 336 504, 720 часов после воздействия поля

Магнитное поля 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 большой отрезок времени. При этом наблюдается дифференциация структурной воды в соответствии с новой конфигурацией макромолекулы полимерного остова. Все это наблюдается на дериватограммах (см. рис. 8).

При этом макромолекула практически не разрушается, но меняет свою конфигурацию. Об этом свидетельствует баланс связанной воды в оксигидрате иттрия (табл. 1, 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

Химия

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.

Таблица 1

Температуры ступенчатой дегидратации геля ОГИ

№	Т										
	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	129	–	–	245	328	432	536	598	619	663	739
7	125	209	–	252	322	429	533	589	608	631	–
8	120	202	220	262	324	425	535	–	604,6	624	692
9	129	–	–	–	329	468	533	–	–	–	–

Таблица 2

Количество воды, отщепленной при дегидратации геля ОГИ, моль

№	к												
	I этап	II этап						III этап					
	1	2	3	4	5	6	Сум.	7	8	9	10	11	Сум.
1	3,06	–	–	–	3,68	1,09	4,77	2,55	–	–	–	–	2,55
2	2,40	–	–	–	3,95	1,07	5,02	2,25	–	–	–	–	2,25
3	3,23	–	–	0,18	3,86	1,84	5,88	1,89	–	–	–	–	1,89
4	1,97	–	–	0,31	3,84	1,66	5,81	1,36	–	–	–	–	1,36
5	2,19	–	–	0,20	3,51	1,40	5,11	2,16	–	–	–	–	2,16
6	1,70	–	–	0,35	2,16	1,16	3,67	2,01	0,20	0,05	0,18	0,03	2,47
7	1,09	0,15	–	0,17	1,51	1,02	2,85	1,73	0,09	0,08	0,10	–	2,00
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
9	3,04	–	–	–	3,57	1,12	4,69	2,50	–	–	–	–	2,50

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

Таким образом, в работе показано, что характер течения гелей ОГИ и ОГЖ во многом аналогичен и определяется скольжением двух сред, дисперсной фазы (непосредственно оксигидратной матрицы) и дисперсионной среды (межмицеллярной воды), относительно друг друга. Обнаружена присущая оксигидратным гелям аномалия вязкости. Для гелей ОГЖ и ОГИ наблюдается эффект тиксотропного разжижения, локализованный в основном в области низких скоростей сдвига. Кроме того, на полных реологических кривых гелей ОГИ, построенных в координатах динамическая вязкость – скорость сдвига, в области низких скоростей сдвига имеется максимум вязкости, обусловленный дилатантным упрочнением гелевой фазы.

Под действием импульсного магнитного поля на ПРК, построенных в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига, для гелей ОГЖ увеличивается количество рефлексов, а для гелей ОГИ исчезает дилатантная разорванность кривой.

Обнаружен эффект запаздывания проявления новых свойств в ОГИ и ОГЖ под действием магнитного поля. Через 7 суток после воздействия постоянного магнитного поля наблюдается резкое возрастание сорбционной способности геля ОГЖ. При анализе кривых дифференциального термического анализа образцов гелей ОГИ 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).

Литература

1. Классен В.И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
2. Федотов М.А., Тарабан Е.А., Зайковский В.И., Игнашин С.В, Буянов Р.А. Изучение влияния магнитного поля на процессы образования гидроксида железа (III)// Журнал неорганической химии. – 1998. – №3. – С. 451–457.
3. Апаликова И.Ю., Сухарев Ю.И., Рябухин А.Г. Ионнообменные свойства сорбирующих полимеров на основе оксигидратов железа, аплицированных бихромат-ионами// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2001. – № 2. – С. 68–72.
4. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Крупнова Т.Г. Кинетика структурирования в гелях оксигидрата иттрия// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 67–71.
5. Sukharev Yu.I. Effect of discontinuous and dilatant viscosity behavior in structured oxyhydrat gel systems // Colloids and Surfaces. – 2004. – A 249. – P. 135–139.
6. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Физико-химическое толкование оператора Лизеганга // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2001. – № 3. – С. 74–77.
7. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М. Электропроводность самоорганизации оксигидратных гелей// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 81–85.

Поступила в редакцию 9 сентября 2005 г.