

02.00.04
В 242

На правах рукописи

Введенский Павел Витальевич

**НАПРЯЖЁННОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТОВ
НИОБИЯ И ИХ СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Челябинск – 2000

Работа выполнена на кафедре "Общая и инженерная экология" Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск).

Научный руководитель – действительный член РАЕН,
доктор химических наук,
профессор **Ю.И. Сухарев**.

Официальные оппоненты: действительный член РАЕН,
доктор физико-математических наук,
профессор **Э.З. Курмаев**;

кандидат химических наук,
доцент **И.И. Кудрейко**.

Ведущее предприятие – Уральский государственный технический университет
(УГТУ-УПИ).

Защита состоится 20 декабря 2000 года, в 14 ч, на заседании диссертационного совета Д 053.13.03 при Южно-Уральском государственном университете.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, ЮурГУ,
Учёный совет университета, тел. (3512) 39-91-23.

Автореферат разослан 20 ноября 2000 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гидратированный пентаоксид ниобия (ГПН) обладает ионообменными свойствами, что имеет значение не только при его применении в качестве сорбента в прикладной радиохимии, гидрометаллургии цветных и редких металлов, очистке сточных вод соответствующих заводов, но и в качестве кислотно-основного катализатора, а также как сырья для синтеза ниобатов и других ценных материалов. Однако, ГПН является соединением переменного состава, его свойства во многом определяются условиями приготовления (рН, концентрация матрицеобразующего элемента, температура синтеза) и дальнейшей модификации (время нахождения в реакторе, условия сушки и т.д.). Если исследованию влияния рН, концентрации матрицеобразующего элемента, времени нахождения в реакторе на структурообразование оксигидратов посвящено значительное количество работ, то исследований влияния сдвиговых деформаций на структуру получаемых гелей не проводилось.

Целью работы является изучение влияния сдвиговых деформаций на структуру гелей ГПН. Для этого необходимо решить ряд задач:

1. Исследовать реологические свойства гелей ГПН при различных величинах рН и скоростях сдвиговых деформаций. Термогравиметрическими методами изучить изменение брутто-состава гелей под влиянием сдвиговых деформаций. Рассмотреть влияние сдвиговых деформаций на сорбционные характеристики гелей ГПН.
2. Квантовохимическими методами рассчитать наиболее термодинамически выгодные полимерные ассоциаты, которые могут служить структурными единицами гелей ГПН.
3. Рассчитать теплоты их образования, количество и тип связанной воды. Сопоставить теплоты образования, количество и тип связанной воды с литературными данными и экспериментальными исследованиями.
4. Методами ядерной магнитной релаксации и термогравиметрии исследовать изменение структуры гелей, возникающее под действием напряжённого состояния. Для этого выявить наиболее характерные точки структурной перестройки гелевой матрицы на реологической кривой, проследить за изменениями в структуре образцов в данных точках и соотнести их со структурами, полученными расчётным путём.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- Исследованы реологические свойства гелей ГПН в области рН=2.0 ... 4.0. Показан колебательный характер изменения касательного напряжения при наложении сдвиговых деформаций. Обнаружена корреляция реологических свойств и сорбционной активности.

- Квантовохимическими методами рассчитаны термодинамически наиболее выгодные полимерные ассоциаты, составляющие структуру гелей ГПН.
- Методами ядерной магнитной релаксации зафиксированы обменные процессы, протекающие в воздушно-сухих гелях ГПН, изменения структуры геля, возникающие в напряжённом состоянии.
- Методами термогравиметрии показана связь структуры рассчитанных полимерных фрагментов со структурой экспериментально синтезированных гелей.

Практическая ценность работы. Разработанные методики позволяют применить новый подход к исследованию оксигидратных материалов. В частности, использование квантовохимических методов расчёта наиболее термодинамически выгодных полимерных частиц позволяет глубже понять особенности неравновесного характера оксо-оловой полимеризации в оксигидратных системах и объяснить отклонения физико-химических свойств подобных систем от классических представлений. Накопленный материал создаёт предпосылки для строгого математического описания процессов полимеризации в данных системах. На основе имеющихся данных по модификации гелей в условиях сдвиговых деформаций возможно создание технологии синтеза сорбентов с заданными свойствами.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 2 статьях и 4 тезисах докладов, 2 статьи приняты к печати. Материалы работы доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: Международной научно-технической конференции «Перспективные химические технологии и материалы», Пермь, 1997; Всероссийском научном молодёжном симпозиуме «Безопасность биосфера – 97», Екатеринбург, 1997; Всероссийской конференции молодых учёных «Математическое моделирование в естественных науках», Пермь, 1998; Всероссийская конференция молодых учёных «Математическое моделирование физико-механических процессов», Пермь, 1999.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка используемых источников из 140 наименований, приложений, содержит 148 страниц общего текста, включая 24 рисунка и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполнения работы, представляется научная новизна.

В первой главе представлен обзор литературных сведений об ГПН. В ней, в частности, подтверждено, что ГПН является соединением переменного состава, на

состав и строение которого у исследователей нет единого взгляда. Далее приведены и проанализированы сведения о закономерностях образования оксигидратов при гидролитическом осаждении тяжёлых металлов. Оксигидратные соединения содержат большое количество влаги, поэтому в литературном обзоре представлены мнения различных исследователей о природе связанной воды в данных веществах. Затем рассмотрен материал по влиянию гидролиза и полимеризации ионов на вязкость растворов и реологические свойства коллоидных систем. Большое внимание уделяется компьютерным методам расчёта структур в химии: методам молекулярной механики, позволяющим при минимальных затратах машинного времени получить начальные приближения для расчёта структур, и полуэмпирическим методам, позволяющими получить при значительных затратах машинного времени гораздо более строгие результаты. Далее рассматриваются пространственно заполняющие модели DENSON и MERA и прогнозирование термодинамических параметров веществ в рамках данных моделей. Так как процессы, протекающие в гелях ГПН, рассматриваются как неравновесные, в литературном обзоре представлены основные положения теории неравновесных систем и автоволнового механизма полимеризации гелей тяжёлых металлов.

В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во второй главе представлены методики проведения экспериментов и обработки результатов. Гели оксигидрата ниobia синтезировали методом аммиачного осаждения из растворов пентахлорида ниobia. Осаджение велось раствором аммиака постоянной плотности $\rho=0.956 \dots 0.957$ и постоянном pH синтеза. Для синтеза гелей ГПН использовали раствор пентахлорида ниobia заданной концентрации 0.082 моль/л. После приготовления гели выдерживали в течение 1 часа, затем маточник деканттировали. Конечный объём пробы составлял 10 мл. Оставшееся помешали в ячейку вискозиметра «Реотест» на 2 часа с фиксированной скоростью сдвига в системе коаксиальных цилиндров для реологических исследований и структурирования. Содержание Nb_2O_5 в геле определяли весовым методом. Соотношение Т/Ж в гелевой системе выдерживали постоянным. Температуру растворов при синтезе поддерживали на уровне 303 К. Вискозиметрические свойства гелей изучали при той же температуре.

После получения результата из пробы удалили несвязанную воду в вакуумном сушильном шкафу. Далее образцы исследовали методами ядерной магнитной релаксации и термогравиметрии. После чего гели досушивали при комнатной температуре в течении 2 месяцев. Полученные образцы повторно исследовали термогравиметрически, методами ЯМР и изучали их сорбционные характеристики.

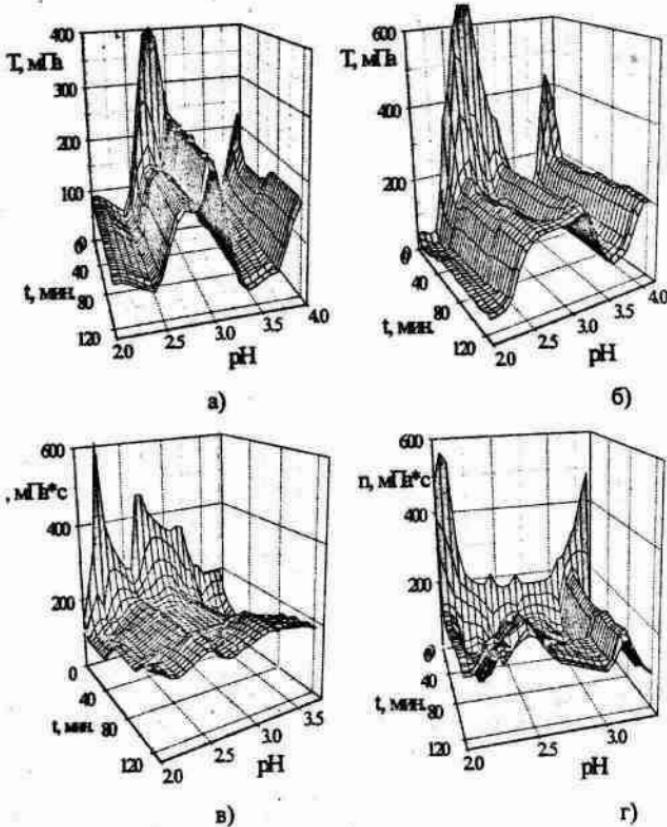


Рис. 1. Зависимости касательного напряжения от pH осаждения и времени структурирования для скоростей сдвига 0.18 (а), 0.43 (б), 0.47 (в) и 0.65 (г) с^{-1}

Третья глава посвящена результатам исследования реологических и сорбционных свойств ГПН. В ходе реологических исследований были получены зависимости касательного напряжения от времени при различных значениях $\text{pH}=2.0, 2.25, 2.50, \dots, 4.0$ и различных скоростях деформации. Трёхмерные зависимости приведены на рис. 1. Как видно из представленных графиков зависимости касательного напряжения от pH осаждения геля имеет выраженный колебательный характер, который имеет свои существенные особенности при различных скоростях деформации. Для анализа особенностей поведения гелей ГПН при различных фиксированных скоростях сдвига были выбраны гели с $\text{pH}=3.00 \dots 3.25$, поскольку на данном участке гели обладают наибольшей вязкостью, что позволяет более детально изучить процесс структурирования. Данные зависимости касательного

напряжения от времени и скорости деформирования представлены на рис. 2. Исходя из полученных результатов, можно говорить, что на момент завершения реологического эксперимента процессы структурирования выходят на установившиеся режим. Графики касательного напряжения и вязкости от скорости сдвига для этого момента времени представлены на рис. 3.

Установлено, что изучаемая система относится к классу упруго-вязких материалов, однако при низких значениях скорости деформации существуют значительные отклонения от поведения классических систем. На зависимости вязкости от скорости сдвига зафиксированы четыре пика, затем кривая выходит на монотонный участок. Небольшие колебания касательного напряжения при высоких скоростях сдвига практически не оказывают влияния на значения вязкости.

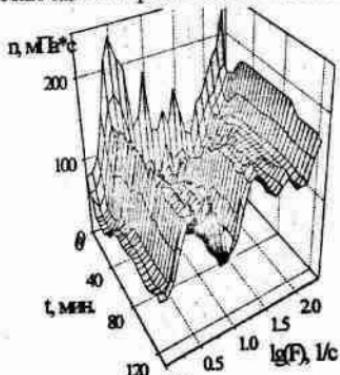


Рис. 2. Зависимости касательного напряжения от времени структурирования и скоростей сдвига для $pH=3.00 \dots 3.25$

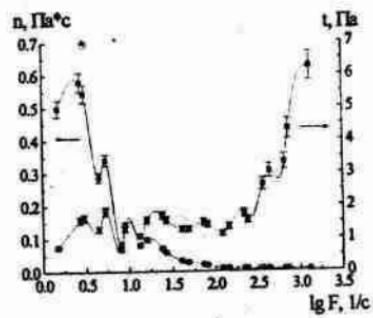


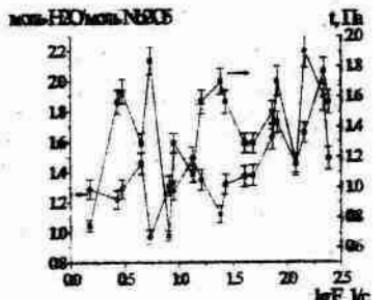
Рис. 3. Зависимости вязкости и касательного напряжения от скорости сдвига (на момент времени 2 часа), $pH=3.00 \dots 3.25$

Характерным признаком гелей оксигидрата ниобия, определяющим протекание структурирования в гелевой матрице, по нашему мнению, являются процессы оксо-оловой полимеризации. Названные явления развиваются в условиях, далёких от состояния равновесия, и приводят к большому разнообразию структурных конформаций. Данные процессы, в конечном итоге, могут являться причиной неニュтонаского характера течения гелей ГПН. Для рассмотрения структурных особенностей гелей ГПН, возникающих в процессе наложения сдвиговых деформаций, были проведены дериватографические исследования полученных образцов.

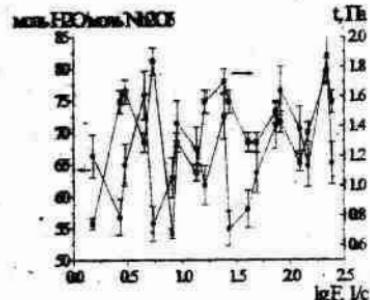
Для термогравиметрического изучения брутто состава гелей использовали два вида образцов: свежеприготовленные (т.е. сразу после вакуумной сушки, до этого подвергнутые сдвиговым деформациям) и высушенные в течение двух

месяцев. Для каждого вида образцов выделяли характерные области потери воды и по ним рассчитывали брутто состав образцов (для каждой области).

Сопоставление дериватографических результатов с данными реологических исследований позволили получить информацию по модификации структуры гелей при постоянных сдвиговых деформациях. На графиках представлены сравнительные зависимости брутто-состава второго (рис. 4(а)) и третьего (рис. 4(б)) пиков с зависимостями касательного напряжения от скорости сдвига. Брутто-состав второго пика меняется от 0.97 до 2.2 моль H_2O /моль Nb_2O_5 . Изменения состава третьего пика составляют от 55 до 82 моль H_2O /моль Nb_2O_5 . При этом изменения не являются монотонными, а носят колебательный характер. Экспериментально установлена корреляция изменения брутто-состава пиков с изменением касательного напряжения. При малых скоростях деформации наблюдается антибаттная зависимость от касательного напряжения, увеличение скорости деформации приводит к изменению антибаттной зависимости на симбаттную. Максимумы и минимумы на реологических кривых и, соответственно, изменения в брутто-составе гелей возникают вследствие синтеза и разрушения некоторых устойчивых полимерных структур, происходящих под воздействием сдвиговых деформаций. Напряжённое состояние в геле способствует вычленению из оксигидратной матрицы полимерных фрагментов и смещению равновесия в сторону синтеза некоторой другой устойчивой структуры. Таким образом, можно говорить об эффекте запоминания структурой геля воздействия сдвиговых деформаций.



а)



б)

Рис. 4. Зависимости брутто составов второго (а) и третьего (б) пиков и касательного напряжения от скорости сдвига

Сорбционную способность образцов оксигидрата ниобия, полученных при различных сдвиговых напряжениях, изучали по отношению к ионам меди (II).

По результатам работы была получена зависимость сорбционной активности гелей ГПН от величины сдвиговых деформаций, при которых были синтезированы данные образцы, представленная на рис. 5.

Анализ сорбционных характеристик гелей от скорости сдвиговых деформаций показывает, что при очень малых скоростях сдвига гели оксигидрата ниобия характеризуются высокой сорбционной активностью. С увеличением скорости сдвиговых деформаций наблюдается спад величины сорбции, что свидетельствует об увеличении степени заполимеризованности образцов. Однако данный спад происходит не монотонно, а имеет колебательный характер с локальными максимумами и минимумами. Кривые сорбции хорошо коррелируют с зависимостью вязкости от скорости сдвига. Сопоставляя эти кривые можно предположить, что локальные минимумы на сорбционной кривой соответствуют формированию некоторых устойчивых структур, при этом сорбционная активность геля снижается за счёт связывания активных центров полимерных фрагментов с каркасом оксигидратной матрицы. Локальные максимумы сорбционной активности наблюдаются при перестройке структуры геля, когда устойчивость оксигидратной матрицы нарушается и полимерные частицы пептизируют. Это приводит к увеличению числа свободных активных центров в геле и, соответственно, к увеличению сорбционной активности.

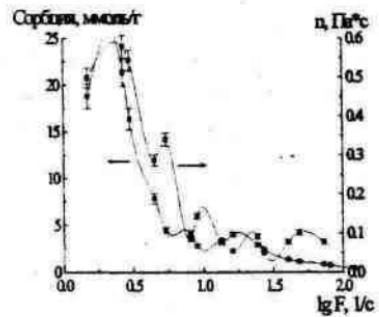


Рис. 5. Зависимость вязкости и сорбции образцами ГПН ионов Cu^{2+} полученных при различных скоростях сдвига

Четвёртая глава посвящена расчёту наиболее термодинамически выгодных полимерных фрагментов квантовохимическими методами. Как показано в литературном обзоре, первопричина формирования гелей

заключается в гидролизе катионов металла с последующей полимеризацией полученных мономерных звеньев, которая приводит к созданию некоторых ассоциатов. Состав продуктов гидролиза в значительной степени определяется термодинамическими параметрами, такими, как теплота образования исходных мономерных фрагментов и конечных частиц, их концентрацией и температурой раствора.

Поскольку геометрическое и электронное строение молекулы создаёт вокруг неё некоторое, в общем случае – анизотропное, поле межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, обменных, кулоновских, специфических и т.д.), которое предполагает вероятность того или иного молекулярного окружения, то достаточно точный расчёт энергий межмолекулярных взаимодействий может позволить на основании молекулярного строения воспроизвести окружение молекулы и, таким образом, опосредованно решить проблему прогноза свойств вещества в целом.

Выбор первичных мономерных фрагментов осуществлялся следующим образом. Квантовохимическими методами рассчитывали возможные варианты оксидных и гидроксидных форм ниобия, начиная от Nb_2O_5 и до $\text{Nb}(\text{OH})_5$. Рассматривали энергию образования как отдельных частиц, так и коллектива частиц с периодическими граничными условиями. Наибольший интерес с точки зрения устойчивого существования в растворе представляют такие формы ниобия как NbO_2OH и $\text{NbO}(\text{OH})_3$, соответствующие мета- и ортониобиевым кислотам (HNB_3 и H_3NbO_4). Это хорошо согласуется с имеющимися литературными данными. (Данные расчёты по выбору наиболее вероятных первичных частиц были выполнены Потёмкиным В.А.).

Для описания процесса полимеризации из выбранных мономерных фрагментов (HNB_3 и H_3NbO_4) строили возможные димерные ассоциаты (рассматривали три случая : полимеризация двух фрагментов HNB_3 ; полимеризация мономеров HNB_3 и H_3NbO_4 и случай полимеризации двух фрагментов H_3NbO_4). Т.к. все образующиеся в растворе ассоциаты являются динамическими образованиями, обладают конформационной подвижностью, разрушаются и образуются вновь и в этом смысле являются вероятностными, то отправной точкой для построения димеров служили вероятности атом-атомных контактов p_{ij} для исходных мономерных звеньев, рассчитанные в рамках модели MERA.

Согласно этой модели по заданным геометрическим параметрам мономеров моделируют возможные межмолекулярные расстояния для каждого из атомов мономеров до потенциальных соседей. Вероятности p_{ij} контакта атома i данной молекулы с атомом j соседней в общем случае определяются как

$$p_{ij} = \frac{\chi_i \chi_j n_{ij} s_i \exp(-E_{ij}/kT)}{1 + \sum_{l=1}^N \exp(-E_{il}/kT)}, \quad (4.1)$$

где χ_i и χ_j – мольные доли компонентов раствора, к которым относятся атомы i и j ; n_{ij} – координационное число атомов i данной молекулы по отношению к j соседней; s_i – доля свободной поверхности атома i ; E_{ij} – потенциальная энергия

взаимодействия атомов i и j ; k – постоянная Больцмана; N – число атомов в системе (отдельной молекуле или сольватном комплексе), T – абсолютная температура.

Энергия взаимодействия i атома рассматриваемой частицы с атомом j соседней записывается с использованием потенциала Леннарда-Джонса при учёте кулоновского взаимодействия между атомами

$$E_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} - 2U_{ij} \left(\frac{D_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + U_{ij} \left(\frac{D_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12}, \quad (4.2)$$

где q_i, q_j – заряды на атомах i и j ; R_{ij} – минимальное расстояние между атомами i и j , которое рассчитывается как сумма минимальных расстояний от атомов i и j до поверхности молекулы, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, D_{ij} – сумма радиусов атомов i и j , вычисленных в рамках модели MERA; U_{ij} – глубина минимума потенциальной энергии взаимодействия атомов i и j (также может быть вычислена в рамках модели MERA).

На основании вероятностей атом-атомных контактов выбирали наиболее вероятные контактирующие атомы двух взаимодействующих частиц. Далее частицы методами молекулярной механики устанавливали таким образом, чтобы взаимодействующие атомы оказались на равновесном расстоянии ван-дер-ваальсового взаимодействия. После чего в рамках полуэмпирического квантовохимического метода ZINDO/1 производили минимизацию потенциальной энергии по взаимному расположению частиц. Для предотвращения попадания системы в локальный минимум ассоциат выводили из состояния равновесия с последующей оптимизацией геометрии.

Из полученных димерных частиц выбирали ассоциат с наименьшей теплотой образования. Далее к полученному ассоциату вновь добавляли мономерный фрагмент и процедура повторялась. Таким образом были сформированы возможные варианты тримеров, тетramerов и т.д. (так, согласно проведённым расчётом, получены два возможных тримера путём полимеризации HNB_3 и димера с наименьшей теплотой образования (первый вариант) и H_3Nb_4 и данного димера (второй вариант)). Для каждого из получаемых ассоциатов в рамках полуэмпирического квантовохимического метода ZINDO/1 рассчитывали значения энталпий образования данных частиц, а также энталпий реакций $M_n + M \rightarrow M_{n+1}$ как разность энталпий образования конечного ассоциата со степенью полимеризации $n+1$ (M_{n+1}) и суммы энталпий образования исходного, со степенью полимеризации n (M_n), и мономерного фрагмента M .

С позиций энталпии образования рост полимерной цепи является выгодным до тех пор пока теплота реакции образования M_{n+1} ниже, чем M_n . В ином случае

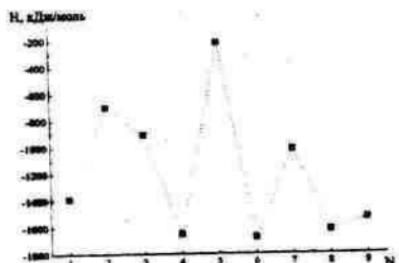


Рис.6. Энталпия образования полимерных цепей: N – число мономерных звеньев в полимерной цепи, H – энталпия реакции образования

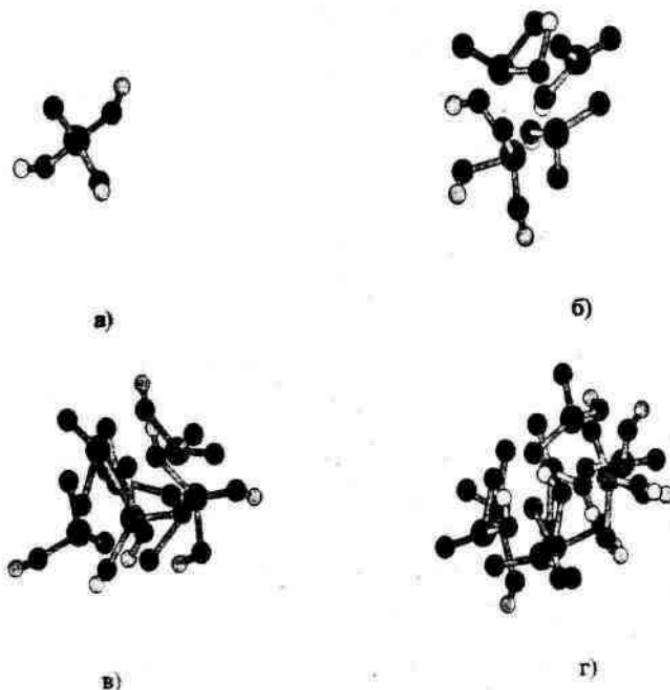


Рис. 7. Мономерные (а), тетрамерные (б), шестизвездные (в) и восьмизвездные (г) полимерные частицы ГПН

мономерные фрагменты будут присоединяться к имеющимся в растворе частицам M_{n-1} с образованием M_n . По результатам рассмотрения рис. 6, можно сделать вывод о том, что процесс полимеризации оксигидратных соединений ниobia имеет периодический дискретный характер. Так выгодным является образование тетramerов. Энталпия образования пентамеров выше, нежели тетramerов и по

изложенным причинам их образование является невыгодным. Поэтому весьма вероятен обрыв полимерной цепи при образовании тетрамеров. Однако в неравновесных условиях в случае преодоления энергетического барьера образования пентамиера процесс дальнейшей полимеризации (образование частиц M_6) вновь является выгодным.

Очень наглядно термодинамические характеристики представлены на рис. 6. Как видно из графика, структурообразующими гель единицами являются частицы с $N = 1, 4, 6, 8$. Подобные периодические образования частиц ниobia могут формироваться только для систем далеких от состояния равновесия.

Структура рассчитанных частиц показана на рис. 7.

Следующим этапом является расчет гидратных комплексов данных частиц. Проведение подобных расчётов квантовохимическими методами наталкивается на серьезные препятствия, связанные, прежде всего, с трудоемкостью вычислений (поскольку, согласно данным экспериментов гидратный комплекс может содержать от 28 до 42 молекул воды на мономерный фрагмент), а также с динамикой таких систем. Поскольку определение состава и строения ассоциатов в жидкостях и растворах в рамках атом-атомного приближения, молекулярной механики или квантовой химии требуют расчёта всего множества возможных структур с учётом вероятности их образования, то все дальнейшие вычисления производили в рамках модели MERA, позволяющей не решать в явном виде сложные задачи расчета взаимодействий "частица – частица", "частица – вода" и "вода – вода".

В рамках указанной модели реализуется следующий алгоритм вероятностного моделирования гидратных комплексов:

1. Задание геометрических параметров молекул, рассчитанных квантовохимическими методами.
2. Расчёт атомных радиусов в рамках модели MERA.
3. Расчёт молекулярного объёма.
4. Моделирование возможных межмолекулярных расстояний для каждого из атомов молекулы до потенциальных соседей.
5. Вычисление атом-атомных вероятностей p_{ij} контактов молекул.
6. Выявление наиболее вероятных типов ассоциатов и определение их структуры.
7. Расчёт термодинамических параметров ассоциатов.

На основе приведённого алгоритма рассчитана энергия взаимодействия раствора каждой из частиц с водой как функция мольно-долевой концентрации. Графики приведены на рисунке 8.

Функции мольно-долевой концентрации монотонно убывают и имеют две точки перегиба. Поэтому, воспользовавшись кусочно-линейной аппроксимацией,

для каждой частицы можно выделить три участка присоединения воды. Первый участок наиболее сильно связанный вода $C > 0.1$, второй участок - менее сильно связанный вода $0.1 > C > 0.01$ и третий участок - это практически несвязанная вода, относящаяся к раствору $C < 0.01$ (энергией её взаимодействия с ассоциатами можно пренебречь). Воду, связанную с частицами ГПН, можно разделить на три типа - это структурно-связанная вода (она входит в структуру ГПН и рассчитывалась ранее), первая гидратная оболочка и вторая гидратная оболочка. Число молекул воды, приходящихся на атом ниобия для каждой частицы составляет от 14 до 46.

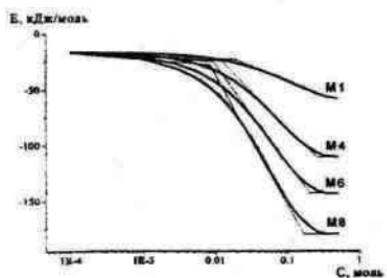


Рис. 8. Энергия раствора ГПН в воде для частиц M_1 , M_4 , M_6 и M_8 : С - мольно-долевая концентрация, Е - энергия раствора

Число атомов ниобия в полимерной цепочке) у которых последовательно отщепляли молекулы воды. Для отщепления выбиралась наиболее слабо связанныя с частицей молекула воды (с максимально удалённой от атомов ниobia). Поскольку в литературе не удалось найти количественных данных по теплотам дегидратации ГПН, то для проверки правильности полученной модели использовали методику дериватографической приближённой количественной оценки тепловыделения и полученные цифры сравнивали с литературными данными по дегидратации кристаллических гидроксидов. По литературным данным энталпия удаления воды находится в пределах 70 ... 140 кДж/моль. Экспериментальные результаты следующие: средняя теплота отщепления воды на втором пике составляет 75 кДж/моль, на третьем пике - 35 кДж/моль.

Квантовохимические расчёты показывают, что энергия отщепления структурно-связанной воды ~200 кДж/моль. Число молекул воды 0.5 ... 1.0. Для гидратной оболочки (расчёты в модели MERA), энергия отщепления воды ≈ 1 кДж/моль, число молекул воды на 1 моль Nb 14 ... 46.

Причины таких расхождений связаны не только с точностью квантовохимического приближения, но и с допущениями, принятыми при расчётах. Так, в квантовых расчётах было принято, что полимерная частица ГПН находится в вакууме и не взаимодействует с другими частицами и межчастичными

прослойками воды. Для устранения такого недостатка следует производить расчёт коллектива частиц (ГПН и воды) достаточных для учёта не только взаимодействий «вода – частица», но и «частица – частица», и «вода – вода». Однако, такое моделирование в квантовохимических приближениях на настоящий момент является практически недоступным вследствие значительных затрат компьютерного времени. Другим недостатком квантовохимического моделирования является неучёт динамики колебаний гидратных комплексов. В реальном геле гидратная оболочка не является постоянной. Она претерпевает постоянные перестройки, периодически разрушается, воссоздаётся вновь и т.д. В таком случае, поскольку не каждая молекула воды в данный момент времени является участником гидратного комплекса (или находится не в самом выгодном состоянии) – реальная теплота гидратации должна оказаться ниже чем в расчёте статической частицы ГПН. Поэтому для рассмотрения реальных гидратных комплексов требуется динамическое квантовое моделирование.

Пятая глава посвящена изучению особенностей полимеризации ГПН методами ядерной магнитной релаксации и термогравиметрии.

Для свежеприготовленных образцов гелей кривая спада поперечной намагниченности (T_2) состоит из трёх участков. Первый участок описывается гауссоидой с постоянной времени $T_{2a}=30 \dots 35$ мкс (температура 25°C). Он относится к наиболее прочносвязанной структурной воде. Вследствие большой погрешности численного определения данной компоненты (она составляет менее 5% от общего количества воды в системе) далее её не рассматриваем.

Второй участок описывается экспоненциальным спадом с постоянными временем $T_{2b}=3 \dots 8$ мс, его можно отнести к межслоевой влаге. По температурной зависимости T_{2b} по формуле

$$E_{\text{акт}} = \frac{R(\ln(T_{2b}^{50}) - \ln(T_{2b}^{25}))}{\Delta \frac{1}{T}}, \quad (5.1)$$

где R – газовая постоянная, T_{2b}^{50} и T_{2b}^{25} – времена спин-спиновой релаксации при 50° и 25° С соответственно, $\Delta \frac{1}{T}$ – разность обратных температур, при которых проводились исследования, рассчитывали энергию активации движения протонов, приведённую на рис. 9 (на данном рисунке сопоставлены энергия активации и вязкость гелей измеренная при их модификации в ячейке «Реотест»).

Третий участок характеризуется экспоненциальным спадом с постоянными временем $T_{2c}=14 \dots 27$ мс, который предположительно относится к физически адсорбированной влаге. Также анализировались данные по процентному соотношению T_{2b} и T_{2c} , приведённые на рис. 10.

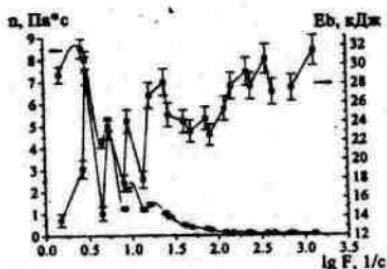


Рис. 9. Зависимости вязкости и энергии активации движения протонов от скорости сдвига.

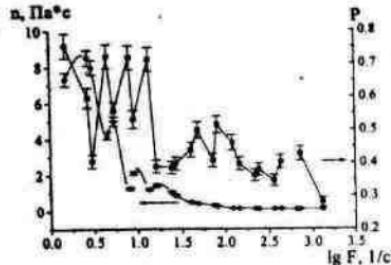


Рис. 10. Зависимости вязкости и долевого соотношения межслоевой и физически адсорбированной влаги в матрице оксигидрата в зависимости от скорости сдвига.

В полученных экспериментальных зависимостях наибольший интерес представляет участок кривых, соответствующий малым скоростям сдвига. На этом участке незначительное изменение скорости деформации приводит к существенным изменениям в энергии активации движений протонов и значительным изменениям в соотношении межслоевой влаги и физически адсорбированной воды. Так, на зависимости энергии активации наблюдаем четыре максимума с энергиями соответственно 29.6, 23.4, 24.2 и 28.3 кДж (рис. 5.2). Изменения энергии активации носят ярко выраженный колебательный характер. Данным максимумам энергии соответствуют структуры с минимальным количеством межслоевой влаги (рис. 10). При этом, вероятно, образуются наиболее энергетически выгодные плотноупакованные структуры. Они чередуются с областями с меньшей энергией активации, но с большим количеством связанной воды, на которых происходит разрушение полученных структур и раствор гомогенизируется. Особый интерес представляет тот факт, что разрушению структур соответствуют участки с примерно одинаковой, порядка 0.70 ... 0.75, долей связанной воды. Факт отсутствия корреляции между энергией активации движения протонов и касательным напряжением, соответствующим данной структуре, свидетельствует о том, что сдвиговые деформации затрагивают не только межслоевую влагу, но и каркас оксигидратной матрицы.

Для третьего участка спада намагниченности в эксперименте наблюдали зависимость времени спин-спиновой релаксации от раздвижки импульсов. Это свидетельствует об обменных процессах молекул воды межслоевой и физически адсорбированной влаги. Другим фактором, говорящим в пользу данного

предположения, является наличие в спаде спин-решеточной намагниченности только одной компоненты. При наличии обменных процессов, если на сравнительно коротких спадах спин-спиновой релаксации (компоненты со временами 14 ... 27 мс) наблюдается зависимость от раздвижки импульсов, то сравнительно длинные компоненты спин-решеточной релаксации со временами 100 ... 200 мс при наличии обменных процессов сливаются в одну компоненту и мы видим некоторое время T_1' модифицированное химическим обменом.

Во время свободной прецессии между импульсами в последовательности импульсов Карра-Парселя, наблюдаемая намагниченность M , перпендикулярна внешнему магнитному полю H_0 . Для системы, описываемой уравнением (5.2) мы имеем векторные уравнения:

$$\begin{aligned} M_a &= M_a * \gamma H_{0a} - \frac{1}{T_{2a}} M_a - \frac{1}{\tau_a} M_a + \frac{1}{\tau_b} M_b; \\ M_b &= M_b * \gamma H_{0b} - \frac{1}{T_{2b}} M_b + \frac{1}{\tau_a} M_a - \frac{1}{\tau_b} M_b. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Из данного уравнения следует, что скорость спада намагниченности зависит не только от времён спин-спиновой релаксации T_{2a} и T_{2b} , но и от времён жизни протонов τ_a , τ_b в каждом из неэквивалентных положений.

Когда имеет место реакция типа



поперечное время релаксации T_2 , наблюдаемое в ЯМР-эксперименте, модифицируется при химическом обмене между двумя положениями с различным химическим сдвигом. При этом протоны занимают два места, которые характеризуются химическими сдвигами ω_a и ω_b , временами жизни τ_a и τ_b и временами релаксации T_{2a} и T_{2b} . В общем случае, наблюдаемое время релаксации T_2 – функция всех этих параметров.

Из зависимости T_2 от частоты импульсов можно извлечь такой параметр, как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b}, \quad (5.4)$$

который пропорционален временам жизни протонов в неэквивалентных положениях.

Если нет химического обмена, T_2 не зависит от раздвижки импульсов. Но если химический обмен имеет место, это приводит к случайной необратимой расфазировке ядерных моментов, и, следовательно, измеряемое T_2 зависит от раздвижки импульсов. Если ядра перескакивают с одного места на другое, скажем из a в b , то частота прецессии ядер изменится с ω_a до ω_b , и соответственно изменится скорость для этих ядер. Когда раздвижка импульсов Карра-Парселя t_φ достаточно мала, сравнима со средним временем обмена, 2τ , необратимая

расфазировка происходящая из-за обмена незначительна и наблюдаемое время $T_2 - T_2''$ равно значению для системы без обмена. С другой стороны, если t_{cp} больше сравниваемого с 2τ , то все ядра будут обмениваться неоднократно между двумя положениями, посредством этого подвергаться максимальной дополнительной необратимой расфазировке, так что полное наблюдаемое T_2 будет уменьшаться.

Из хода температурной зависимости при больших раздвижках импульсов следует, что в данной серии экспериментов реализуется так называемое условие слабого импульса ($\Delta\omega^2\tau^2 \ll 1$) или, как его еще называют, случай быстрого обмена. В этом случае переход от независимости от t_{cp} к зависимости от t_{cp} происходит при $t_{cp} = 2\sqrt{6}\tau$.

Таким образом оценивали скорость обменных процессов межслоевой влаги и физически адсорбированной воды в различных характерных точках реологической кривой и на этой основе делали заключение о устойчивости или неустойчивости каркаса оксигидратной матрицы в соответствующей точке реологической кривой. Как показали экспериментальные исследования в точках минимумов реологической кривой спад на зависимости T_2 от раздвижки импульсов наступает несколько позже. Оценочно при $t_{cp}=1000$ мкс, это соответствует $\tau=200$ мкс. Для точек максимумов реологической кривой спад наступает при $t_{cp}=650$ мкс, что соответствует $\tau=130$ мкс. Увеличение времён жизни молекул воды в каждом из состояний (замедление обменных процессов) в точках максимумов реологической кривой свидетельствует о формировании устойчивых структур.

Как следует из анализа результатов, полученных расчётными методами в главе 4, формирование геля носит периодический дискретный характер. Структурообразующими макромолекулярным гель полимерными единицами являются частицы с числом атомов ниobia в полимерной цепочке $N = 1, 4, 6, 8$. Эти структурные фрагменты "вкрашены" в полимерный гель с определенной вероятностью, которая пропорциональна энталпии их образования. Совершенно ясно, что разрушение геля оксигидрата ниobia, которое происходит при его перемешивании, вследствие молекулярно-массовой неоднородности распределения полимерных фрагментов, и должно осуществляться также дискретно, но в направлении обратном структурированию. То есть, вначале отщепляются слабосвязанные фрагменты и т.д. Естественно, что это явление отразится на соответствующих функциональных кривых, описывающих изменения реологических, сорбционных свойств и термогравиметрических параметров гелей. При больших напряжениях сдвига система должна гомогенизироваться.

После сопоставления результатов квантовохимических расчётов с дериватографическими и реологическими экспериментальными данными сделаны следующие выводы о процессах перестройки оксигидратной матрицы под

воздействием сдвиговых деформаций. На кривых зависимостей изменения вязкости и сорбционной активности от скорости сдвига наблюдаются четыре максимума, которые соответствуют четырём типам полимерных фрагментов, обнаруженных расчётыми методами. Предположительно, небольшие скорости деформации способствуют выделению полимеризационно связанных структурных единиц (первичных частиц или мономерных фрагментов) в оксигидратном полимерном теле. Они имеют самое большое число молекул воды, приходящихся на структурную единицу геля. Приложенные сдвиговые деформации в первую очередь разрушают гидратные оболочки этих структурных мономеров, поскольку энергия связи для данных частиц минимальна. Это явление способствует процессу течения геля при малых касательных напряжениях.

Сопоставим эти данные с дериватографическими исследованиями образцов. Для более полного изучения термической дегидратации была использована методика, в основе которой лежит разложение сложных эндотермических эффектов на систему ортогональных функций. Это позволяет выделить из сложных эндотермических эффектов составляющие связанный воды, отличные по энергии связи с каркасом оксигидратной матрицы. Сравнивали данные разложения второго и третьего пиков кривых DTA образцов, соответствующих максимумам на кривой вязкости (эти пики соответствуют межслоевой влаге). По этим данным можно наглядно проследить за изменениями структуры синтезированных образцов. Площади пиков пропорциональны тепловыделению на данном участке кривой DTA.

Температуры максимумов высокотемпературных пиков имеют тенденцию к уменьшению, также уменьшается площадь этих пиков. Площади низкотемпературных пиков сначала возрастают, проходят через максимум, и, затем, снова уменьшаются. Таким образом, под влиянием увеличивающихся сдвиговых деформаций происходит постепенное смещение связанной воды в более низкотемпературную область и её вытеснение.

Полученные результаты сравнивали с расчётом гидратных оболочек частиц в рамках модели MERA. Энергия связи молекул воды первой гидратной оболочки, приходящейся на атом Nb, с увеличением числа мономерных звеньев в частице уменьшается. Это соответствует тенденции уменьшения температуры пиков 3.2 и 3.3. Так же уменьшается теплота, необходимая для отщепления данной воды, это соответствует уменьшению площади данных пиков. Теплота, необходимая для отщепления второй гидратной оболочки, увеличивается и, соответственно увеличиваются площади пиков 2.1 и 3.1.

Средняя энергия отщепления молекул воды увеличивается с увеличением числа мономерных звеньев, приходящихся на полимерную частицу. Если

предполагать, что энергия отщепления молекулы воды линейно зависит от температуры пика, то зависимость температуры пика, полученной из дериватограмм, и средней энергии отщепления молекулы воды, полученной из модели MERA, имеет коэффициент корреляции 0.976.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Как показали приведённые экспериментальные данные, приложенные сдвиговые деформации (напряжённое состояние геля) существенным образом влияет на структуру и сорбционную активность. Структурные особенности гелей находят отражение на кривых вязкости и касательного напряжения, а также их можно наблюдать по изменению брутто-состава гелей термогравиметрическими методами. Сдвиговые деформации переводят гель в напряжённое состояние. Вычленяя полимерные частицы из исходной гелевой матрицы напряжённое состояние способствуют активизации режима переструктурирования геля. При увеличении скорости сдвига процессы структурирования завершаются и гелевая среда гомогенизируется. Это подтверждается и анализом сорбционных характеристик ГПН. Малые скорости сдвига, когда активность протекания процессов структурирования высока, соответствуют высокой сорбционной ёмкости гелей. По мере увеличении скорости сдвига и степени полимеризации гелевой матрицы сорбционная активность гелей ГПН снижается. Зависимость сорбционной активности от скорости сдвиговых деформаций не является монотонной, а также имеет колебательный характер.

2. Квантовохимическими расчётом показано, что термодинамически выгодными структурообразующими гель единицами являются частицы с числом атомов ниобия в полимерной цепочке $N = 1, 4, 6, 8$. Структура данных частиц рассчитана на основе квантовохимических методов, гидратное окружение в рамках модели MERA. Подобные периодические образования полимерных частиц ниобия могут формироваться для систем далеких от состояния равновесия.

3. Из анализа теплот образование частиц следует, что процесс полимеризации оксигидратных соединений ниобия имеет колебательный характер. Это обусловлено формированием структур с преобладанием одного из четырёх типов полимерных частиц, полученных на основе квантовохимических расчётов. Квантовохимические расчёты структуры полимерных частиц позволяют удовлетворительно объяснить экспериментальные данные, полученные методами термогравиметрии, по числу и типу молекул воды, приходящихся на одну частицу. Также близкие значения получены по теплотам отщепления структурно связанный воды, полученные в рамках квантовохимических расчётов и экспериментальной

оценкой, сделанной на основе термогравиметрических данных и данных приведённых в литературе. Некоторое завышение теплот отщепления воды связано с допущениями, принятymi при моделировании. Так, в квантовых расчётах было принято, что полимерная частица ГПН находится в вакууме и не взаимодействует с другими частицами и межчастичными прослойками воды. Другим недостатком квантовохимического моделирования является неучёт динамики колебаний гидратных комплексов. Различие в энергии отщепления воды гидратной оболочки частиц можно объяснить некоторым упрощением структуры раствора, используемым в рамках модели MERA. Тем не менее это не снижает ценности полученных расчётных структур и позволяет использовать их для объяснения перестроек гелевой матрицы и, связанных с ними, реологических и сорбционных характеристик гелей ГПН.

4. Для свежеприготовленных образцов, экспериментально показано, что колебательный характер изменения реологических свойств гелей оксигидрата ниобия сопровождается изменением в энергии активации движения протонов. Локальные максимумы на реологической кривой соответствуют максимальным энергиям активации и минимальному количеству структурно связанной воды. Данные колебания сопровождаются изменениями во временах обмена молекул межслоевой и физически адсорбированной воды, свидетельствующих о процессах разрушения и структурирования каркаса оксигидратной матрицы протекавших в геле под воздействием сдвиговых деформаций. Это регистрируется по зависимости времени спин-спиновой релаксации от раздвижки импульсов. Дополнительным подтверждением наличия обменных процессов является наличие в спаде спин-решёточной релаксации только одной компоненты.

Детальное изучение образцов гелей ГПН методами термогравиметрии в точках максимумов реологических кривых и сравнение особенностей структуры с расчётными моделями свидетельствует о наличии ярко выраженной корреляции тепловыделения, регистрируемого на кривой DTA, и тенденции в изменении энергии связи воды с полимерными частицами, рассчитанной в рамках модели MERA. На основании этих данных пикам, регистрируемым на реологической кривой, сопоставлены структуры с преобладанием того или иного типа полимерных частиц полученных расчётными методами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Сухарев Ю.И., Потёмкин В.А., Введенский П.В. Строение полимерных цепей оксигидрата ниобия // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 2000. – Вып. 1. – С. 54 – 58.

2. Сухарев Ю.И., Введенский П.В. Реологические и сорбционные свойства и строение полимерных цепей оксигидрата ниобия // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 2000. – Вып. 2. – С. 62–66.
3. Сухарев Ю.И., Введенский П.В., Чернов В.М. Изучение особенностей полимеризации оксигидрата ниобия методами ядерной магнитной релаксации // Химическая физика и мезоскопия. – 2000. – Т 2. – № 2. (В печати).
4. Сухарев Ю.И., Введенский П.В., Чернов В.М. Реологические свойства и обменные процессы молекул воды, исследованные методами ядерной магнитной релаксации // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 2000. – Вып. 3. (В печати).
5. Сухарев Ю.И., Введенский П.В. Особенности полимеризации оксигидрата ниобия // Перспективные химические технологии и материалы. Международная научно-технич. конфер., Пермь, 26 – 31 мая 1997 г.: Тез. докл. Пермь. – 1997. – С. 154.
6. Сухарев Ю.И., Введенский П.В. Новые подходы к синтезу неорганических сорбентов на примере оксигидрата ниобия // Первый Всероссийский молодёжный симпозиум «Безопасность биосфера – 97», г. Екатеринбург, 18 – 20 декабря 1997 г.: Тез. докл. – Екатеринбург. – 1997. – С. 139 – 140.
7. Сухарев Ю.И., Введенский П.В. Моделирование обменных процессов в оксигидрате ниобия // Всероссийская конференция молодых ученых «Математическое моделирование в естественных науках», г. Пермь, 1 – 3 октября 1998 г.: Тез. докл. – Пермь. – 1998. – С. 77.
8. Сухарев Ю.И., Потёмкин В.А., Введенский П.В. Особенности структурирования гелей оксигидрата ниобия // Всероссийская конференция молодых ученых «Математическое моделирование физико-механических процессов», г. Пермь, 30 сентября – 2 октября 1999 г.: Тез. докл. – Пермь. – 1999. – С. 72.

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ИД № 00200 от 28.09.99. Подписано в печать 13.11.2000. Формат
60*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л 1,16. Уч-изд. л. 1.
Тираж 80 экз. Заказ 448/472.

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.