

Л. С. Ещенко, профессор; Л. Ю. Малицкая, науч. сотрудник;  
 Е. В. Коробко, д-р техн. наук, зав. лаб. реофизики и макрокинетики (ИТМО НАН Беларуси);  
 Н. А. Бедик, науч. сотрудник (ИТМО НАН Беларуси)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЕЛЕОБРАЗНОГО ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПСЕВДОБЕМИТНОЙ СТРУКТУРЫ

The estimation of a role of various types of water in fillers based on a hydrated aluminium oxides, differing by chemical and phase structure, in ER-effect display is given. Process of removing of the free, physicomachanical, chemically connected water from hydrated aluminium oxide is studied. It is shown, that interlayer water localized in interlayer space of a bemith lattice begins to chip off at 140–150°C and stops to chip off at 310–350°C. Dehydration of  $\text{AlOOH}$  with formation  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  occurs between 200°C and 380°C.

It is established, that ERL with hydrated aluminium oxide in form of pseudo-bemith as filler activated by  $\text{H}_2\text{O}$ -molecules displays ER-effect. It is established, that the maximum gain of ERL effective viscosity is caused by presence in filler's structure molecules of water.

**Введение.** В последние годы в различных отраслях промышленности широкое распространение получают ультрамикроретерогенные системы, в которых дисперсная фаза представлена твердыми частицами нанометровых размеров. Это связано с тем, что частицы размером менее 100 нм обладают рядом химических, механических, электрических, магнитных и других свойств, отличных от соответствующих свойств макрофаз [1].

Эксплуатационные свойства монодисперсных порошков, способных адсорбировать на поверхности ионы с высокой диэлектрической проницаемостью, находят применение в электрореологических жидкостях (ЭРЖ) [2].

Особое внимание привлекают оксиды и гидроксиды металлов, в частности гидроксид алюминия, представляющий собой высокодисперсную слабо упорядоченную форму бемита  $\gamma\text{-AlOOH}$ , состоящую из слоистых кристаллов, между которыми локализована сверхстехиометрическая вода, связанная прочными водородными мостиками в межслоевом пространстве решетки бемита [3]. Показано, что данный тип воды, входящей в состав гидратированного оксида алюминия, используемого как наполнитель ЭРЖ, существенно увеличивает реологическую активность композиции [4]. Относительно интервала температур, в котором происходит удаление межслоевой воды из структуры псевдобемита, имеются различные данные. Так, согласно [3], после продолжительного нагревания псевдобемита при 100°C сверхстехиометрическая вода в нем не обнаруживается. В то же время, авторы [5] отмечают, что удалению межслоевой воды соответствует интервал температур 170–260°C; согласно данным работы [6] – 150°C. Разногласия по поводу интервала температур, в котором происходит отщепление молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , локализованных в межслоевом пространстве решетки бемита, связанных прочными водо-

родными мостиками, следует объяснить тем, что термообработка осуществлялась при различных условиях.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе исследован процесс и продукты дегидратации геля псевдобемита с целью получения гидратированного оксида алюминия с заданным количеством  $\text{H}_2\text{O}$ .

Синтез гидрозоля бемита проводили в жидкой дисперсионной среде путем одновременного непрерывного смешения растворов сульфата алюминия и аммиака при поддержании рН системы 9,45–9,60 за счет регулирования расхода указанных растворов.

Свежеосажденный осадок в виде гидрогеля подвергали старению в автоклаве в течение 14–15 ч при температуре 100°C до отставания твердой фазы, которая затем подвергалась промывке, фильтрации и сушке.

Удаление  $\text{H}_2\text{O}$  осуществляли в изотермических условиях путем сушки образцов до равновесной влажности, постоянной массы и равномерного распределения на поверхности нагрева в интервале температур 40–160°C с использованием анализатора влажности МА 30, а также в политермическом режиме в интервале температур 200–800°C.

Определение природы процессов, протекающих при нагревании геля псевдобемита, проводили с помощью дифференциально-термического анализа на дериватографе Paulik-Erdey Q-1500 при атмосферном давлении на воздухе и скорости нагрева 10 град/мин.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** В качестве объекта исследования служили отмытые до отрицательной реакции на сульфат-ионы и подсушенные на воздухе образцы псевдобемита состава, % мас.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10,2;  $\text{H}_2\text{O}$  – 87,5;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2,3. Наличие в составе сульфат-ионов свидетельствует об образовании промежуточных основных сульфатов алюминия, несмотря на длительное старение свежеосажденного осадка при температуре 100°C.

На рис. 1, 2 представлены электронно-микроскопическая фотография исследуемого образца и схема распределения частиц по среднему размеру, из которых следует, что гидратированный оксид алюминия имеет полидисперсный состав, преобладающий диаметр частиц составляет 1,6–1,7 мкм. Истинная плотность образцов по воде находится в интервале 2,4–2,6 г/см<sup>3</sup>.

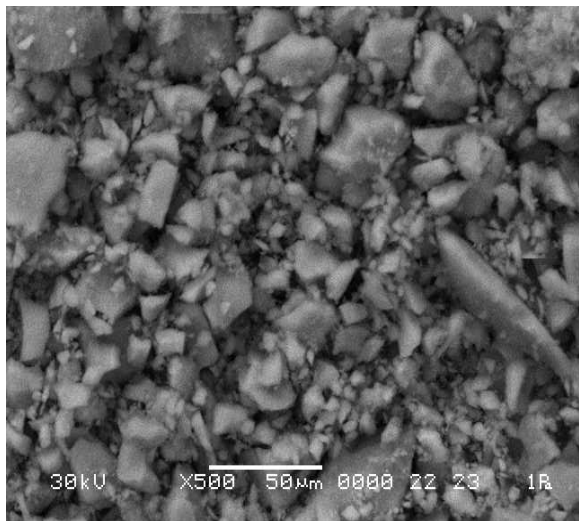


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография образца гидратированного оксида алюминия

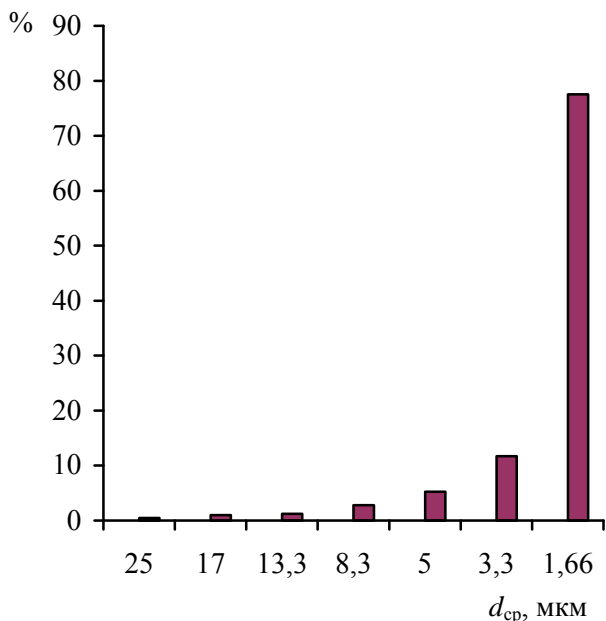


Рис. 2. Распределение частиц образцов по среднему размеру

Удельная поверхность гидратированного оксида алюминия, определенная по тепловой десорбции азота, составляет 240 м<sup>2</sup>/г.

Рентгенограмма образца характеризуется набором широких линий, относительное расположение которых соответствует положению на рентгенограмме наиболее интенсивных линий хорошо окристаллизованного бемита состава AlOOH. Исходя из состава бемита, в нем на

1 моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приходится 1 моль H<sub>2</sub>O, однако гелеобразный псевдобемит содержит значительно больше воды, количество которой может достигать 1,3–1,8 моль H<sub>2</sub>O на 1 моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме химически связанной, физико-химической (сверхстехиометрической), в гелеобразном псевдобемите содержатся физико-механическая вода, находящаяся в порах, вода смачивания и свободная H<sub>2</sub>O.

Из дериватограммы, представленной на рис. 3, следует, что на кривой нагревания имеется два эндоэффекта: глубокий в области 80–310°C и широкий в интервале температур 310–520°C, сопровождающиеся потерей массы образцом. Первый эффект соответствует удалению свободной, физико-механической и физико-химической воды, а второй – дегидратации AlOOH.

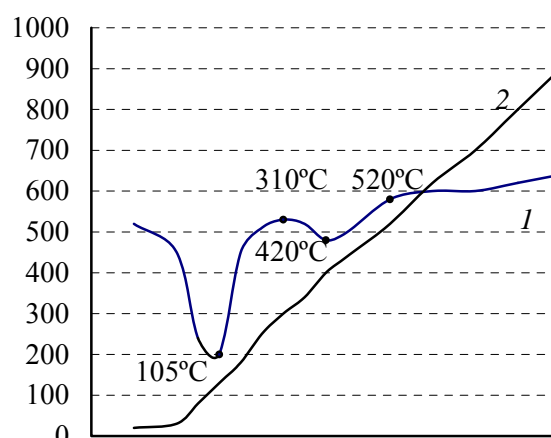


Рис. 3. Кривая ДТА (1) и ТГ (2) образца гидратированного оксида алюминия

Широкий температурный интервал первого эндоэффекта может свидетельствовать о том, что в нем отщепляются энергетически неравновесные молекулы воды.

Для установления температуры удаления межслоевой воды получены зависимости изменения массы образца при постоянных температурах в интервале 40–160°C, а также в политермическом режиме при 200–800°C. Экспериментальные данные представлены на рис. 4–6 в виде кривых сушки, скорости сушки и термообработки.

Полученные результаты свидетельствуют, что характер удаления влаги из гелеобразного псевдобемита определяется температурой сушки. При температурах 40–80°C на кривых сушки наблюдается стадия прогрева образца, несопровождающаяся потерей массы, а затем начинается медленное продолжительное удаление свободной влаги, удерживаемой в дисперсной системе. Повышение температуры до 100–160°C интенсифицирует процесс достижения равновесного влагосодержания, при этом потеря влаги возрастает на 2,5–3,5% (рис. 4).

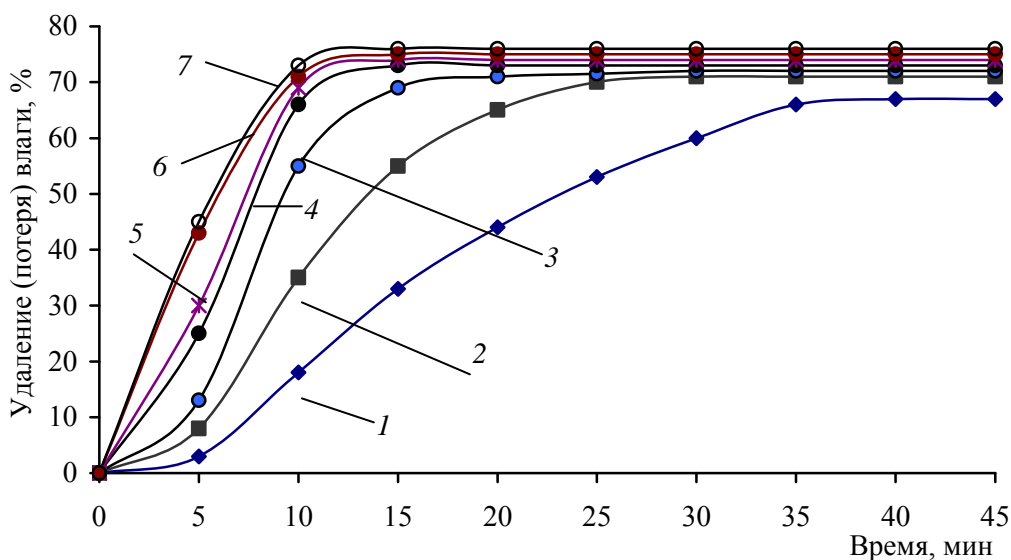


Рис. 4. Кривые сушки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при различной температуре:  
1 – 40°C; 2 – 60°C; 3 – 80°C; 4 – 100°C; 5 – 120°C; 6 – 140°C; 7 – 160°C

Наибольшую информацию несут кривые скорости сушки (рис. 5), которые характеризуются наличием максимума, положение которого определяется температурой сушки образца. Можно отметить, что при увеличении температуры выше 100°C кривые скорости сушки имеют аналогичные характерные точки перехода из одного периода сушки в другой. Согласно работе [7], перегиб на кривых сушки указывает на изменение механизма перемещения влаги в образце. По всей вероятности, при данной температуре начинается удаление физико-химической воды, локализованной в межслоевом пространстве.

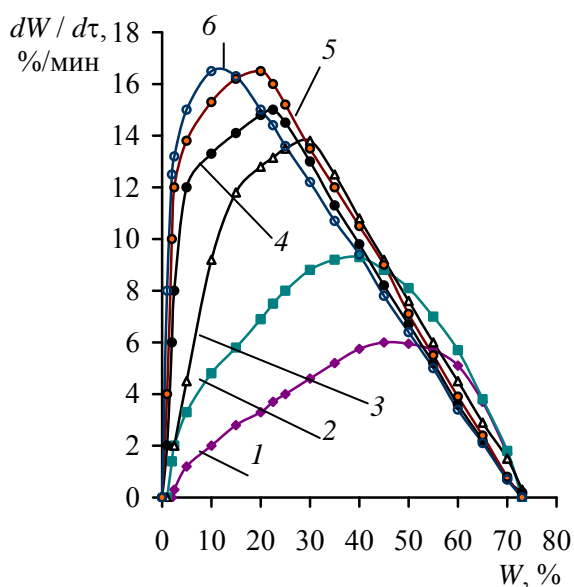


Рис. 5. Кривые скорости сушки гелеобразного псевдобемита при различной температуре:  
1 – 60°C; 2 – 80°C; 3 – 100°C; 4 – 120°C;  
5 – 140°C; 6 – 160°C

На рис. 6 представлены кривые потери массы образцами псевдобемита, предварительно высушенными до постоянной массы при температурах 120, 140 и 160°C. Полученные кривые практически идентичны и имеют ярко выраженную площадку, соответствующую температурному интервалу 330–500°C. После площадки начинается подъем кривой, что связано с отщеплением ОН-групп из структуры бемита и образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Интервалом температур, в котором удаляется межслоевая вода, как следует из рис. 6, является 200–380°C.

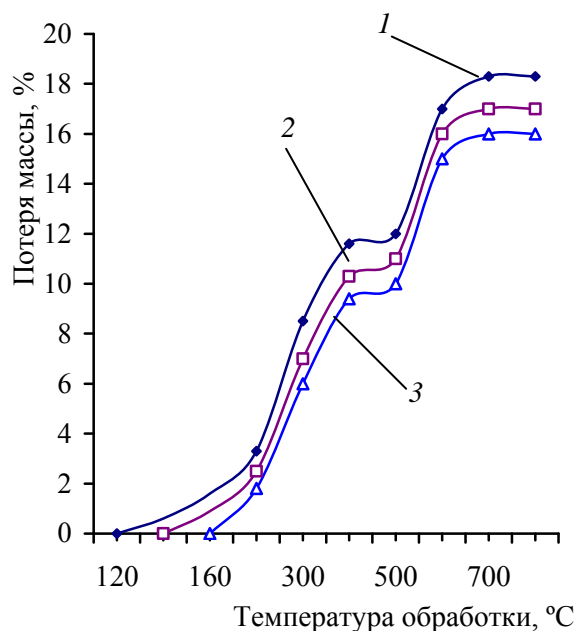


Рис. 6. Потеря массы образцами  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в зависимости от температуры термообработки:  
1 – 120°C; 2 – 140°C; 3 – 160°C

Более высокие значения температур, при которых отщепляется межслоевая, а также хи-

мически связанная вода, указанные на рис. 6, по сравнению с соответствующими температурами на дериватограмме, могут быть обусловлены различной системой измерения температуры при дериватографическом исследовании и термообработке в муфельной печи.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, представленных на рис. 1–4, показывает, что основную массу воды, т. е. свободную, физико-механическую, можно удалить уже при 80°C. Вода, локализованная в межслоевом пространстве, начинает отщепляться при 140°C, однако даже при 160°C масса удаленной воды не превышает 10%.

Ранее [4] была показана роль воды различного типа в наполнителях на основе гидратированных оксидов алюминия, отличающихся химическим и фазовым составом, в проявлении электрореологического эффекта ЭРЖ. На основании полученных данных было сделано предположение, что максимальный прирост эффективной вязкости ЭРЖ обусловлен наличием в составе наполнителя молекул воды, связанных прочными водородными связями с его поверхностью.

В данной работе, исходя из результатов исследования процесса и продуктов дегидратации гелеобразного псевдобемита, установлены условия получения гидратированного оксида алюминия, содержащего воду в виде ОН-групп, координированных ионами алюминия, и локализованную в межслоевом пространстве решетки бемита.

Термообработкой гелеобразного псевдобемита при 150°C до постоянной массы были приготовлены образцы, содержащие 19,5% H<sub>2</sub>O, что соответствует составу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 1,42H<sub>2</sub>O, т. е. 1 моль соответствует химически связанной H<sub>2</sub>O в виде ОН-групп, а 0,42 моля – сверхстехиометрической воде, локализованной в слоистой решетке бемита.

В ИТМО НАН Беларуси на основе образцов гидратированного оксида алюминия в форме псевдобемита были приготовлены электрореологические суспензии и определена их эффективная вязкость. Как показали исследования, эффективная вязкость таких суспензий увеличивается до 14 Па · с. Значения величины силы тока невелики и составляют от 0,05 до 1 мА. Результаты исследований свидетельствуют о сильной реологической реакции данного типа ЭРЖ на постоянное электрическое воздействие, причиной которой, по всей вероятности, является поверхностная электропроводность, обусловленная протонной проводимостью за счет диссоциации молекул воды в электрическом поле с образованием протонов и ОН-групп [8].

Относительно механизма поверхностной поляризации для коллоидных систем существуют различные мнения [9], что может быть

связано с различным типом исследуемых наполнителей, активированных водой. Можно полагать, что в случае использования гидратированного оксида алюминия как наполнителя ЭРЖ, в котором активатором является вода, связанная прочными водородными связями в межслоевом пространстве решетки бемита, имеет место механизм поляризации, связанный с тепловой протонной поляризацией.

**Закключение.** Изучен процесс удаления свободной, физико-механической, химически связанной воды из гидратированного оксида алюминия. Показано, что межслоевая вода, локализованная в межслоевом пространстве решетки бемита, начинает отщепляться при 140–150°C, а прекращает при 310–350°C. Дегидратация AlOOH с образованием  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит в интервале температур 200–380°C.

Установлено, что ЭРЖ, содержащие гидратированный оксид алюминия в форме псевдобемита как наполнитель, активированный молекулами H<sub>2</sub>O, проявляют ЭР-эффект.

### Литература

1. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова. – М.: Академкнига, 2007. – 420 с.
2. Шульман, З. П. Электрореологические жидкости, состав и основные свойства / З. П. Шульман, Е. В. Коробко, М. Л. Левин. – Минск, 2001. – 75 с.
3. Линсен, Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Б. Г. Линсен. – М.: Мир, 1973. – 196 с.
4. Исследование электрореологической чувствительности суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия / Е. В. Коробко [и др.] // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 2. – С. 201–205.
5. Чертов, В. М. Изменение текстуры активной окиси и гидроокиси алюминия гидротермальным методом / В. М. Чертов, В. И. Зеленцов // Доклады АН УССР. Сер. Б. – 1971. – № 5. – С. 441–446.
6. Захарченя, Р. И. Влияние температуры на фазовый состав и свойства продуктов гидролиза алкоксидов алюминия / Р. И. Захарченя, Т. Н. Василевская // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 65, № 12. – С. 2707–2715.
7. Лыков, М. В. Сушка в химической промышленности / М. В. Лыков. – М.: Химия, 1970. – 432 с.
8. Электрореологический эффект / З. П. Шульман [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1972. – 176 с.
9. Коробко, Е. В. Физико-химические аспекты структурирования в электрореологических жидкостях. Гетерогенные электрореологические композиции / Е. В. Коробко, М. Л. Левин. – Минск: ИТМО НАНБ, 2007. – 61 с.