

На правах рукописи

Миняева Ольга Александровна

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ
В ГЕЛЯХ ОКСИГИДРАТОВ ИТРИЯ И ГАДОЛИНИЯ**

Специальность 02.00.04 — “Физическая химия”

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Челябинск - 1998

Работа выполнена на кафедре "Общая и инженерная химия"
Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор,
академик РАЕН
Сухарев Юрий Иванович.

Официальные оппоненты — доктор химических наук, профессор
Михайлов Геннадий Георгиевич
кандидат химических наук, профессор
Жолнин Алексей Васильевич.

Ведущее предприятие — Уральский государственный технический
университет (УГТУ-УПИ)

Заплита состоится 15 июня 1998 г. в 14 00 на заседании диссертационного совета Д 053.13.03 при Южно-Уральском государственном университете.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Ваш отзыв, скрепленный гербовой печатью (в двух экземплярах)
просим отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина,
76, Южно-Уральский государственный университет, Ученый совет тел.
39-91-23.

Автореферат разослан 15 1998 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор, д. ф.-м. н.

Б.Р. Тельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время доказано, что оксигидраты тяжелых металлов – это неорганические полимерные соединения. Образование осадков проходит через стадию геля, поэтому исследование гелеобразования в оксигидратных системах может быть очень полезным для понимания процессов формирования твердой фазы осадков.

Интерес к изучению закономерностей образования различных морфологических структур в аморфных осадках оксигидратов тяжелых металлов обусловлен тем, что на данный момент не существует удовлетворительной теории, которая объясняла бы формообразование в оксигидратных гелях и их эволюцию. Варьирование условий осаждения и старения и прерывание последнего на той или иной стадии позволяет получить набор образцов, отличающихся друг от друга по таким свойствам, как морфологическая и кристаллографическая структура, поведение при термической дегидратации, сорбционные свойства. Очевидна возможность отбора осадков на той или иной стадии эволюции с целью отслеживания изменения полимерного строения оксигидратных систем.

Объектами пристального внимания исследователей являются оксигидраты железа, циркония, ниобия (d -элементы). Данная работа посвящена изучению оксигидратов редкоземельных элементов с целью выявления специфики полимеризации и формообразования в гелях оксигидратов f -элементов и сравнения с закономерностями в гелях оксигидратов d -элементов.

В последнее время наметилась тенденция к рассмотрению гелеобразных оксигидратных систем как систем, способных при определенных условиях проявлять мезоморфизм. Представляется интересным определить склонность изучаемых оксигидратов к мезофазообразованию и, при обнаружении таковой, структурные аналоги мезофаз.

Цель в задаче работы. Цель настоящей работы – изучение структурообразования в гелях оксигидратов иттрия и гадолиния (ОГТ и ОГИ). Для достижения данной цели необходимо:

- изучить формообразование в гелях ОГТ и ОГИ и их эволюцию в процессе старения;
- рассмотреть влияние условий синтеза на надмолекулярную организацию и сорбционную способность ОГТ и ОГИ;
- выявить особенности сорбционных систем с участием оксигидратов РЗЭ в качестве сорбента и ионов РЗЭ в качестве сорбата;
- дать оценку возможности проявления мезоморфизма изучаемыми оксигидратными системами.

Научная новизна работы. Изучено формообразование в гелях ОГИ и ОГТ, приводящее к формированию надмолекулярных структур, аналогичных антивалновым. Показана периодичность изменения полимерного строения и сорбционных характеристик гелей в процессе эволюции и при варьи-

ровании условий синтеза, что является характерной чертой, присущей оксигидратам тяжелых металлов и свидетельствует о едином механизме формирования оксигидратных систем. Доказано, что динамический пептизационно-полимеризационный процесс формирования гелей на стадии синтеза и при контакте с растворами собственных солей характеризуется автоволновым режимом. Дано объяснение периодическим сорбционным явлениям в системах с участием оксигидратов тяжелых металлов в качестве сорбентов.

Практическая ценность работы. Выявлена природа невоспроизведимости сорбционных характеристик неорганических оксигидратных сорбентов. Для модификации поверхности гранулированных оксигидратных сорбентов с целью повышения сорбционной способности рекомендована кислотная обработка гранул оксигидратов. Методики исследования используются при выполнении учебных и научно-исследовательских работ в Южно-Уральском государственном университете. Работа выполнена в рамках тематического плана по единому заказ-наряду, финансируемому Министерством общего и профессионального образования РФ.

Публикации и аprobация работы. Основные результаты, обсуждаемые в диссертации, опубликованы в 5 статьях. Материалы диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской конференции "Химия твердого тела и новые материалы", Екатеринбург, 1996 г.; на Международной научно-технической конференции "Перспективные химические технологии и материалы", Пермь, 1997 г.; на Первом Всероссийском молодежном симпозиуме "Безопасность биосфера-97", г. Екатеринбург, 18-20 дек. 1997 г., ив. 47, 49, 50 научно-технической конференции Ю-УрГУ, 1995, 1997, 1998 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 137 наименований и 6 приложений. Работа содержит 205 страниц основного текста, 72 рисунка, 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обосновывается актуальность исследования полимерного строения гелей оксигидратов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Проведенный в *первой главе* анализ литературных данных показал, что в настоящее время оксигидраты тяжелых металлов рассматриваются как неорганические полимеры, в которых атомы металла связаны ол- или оксо-связями, а также посредством молекул воды. Между тем полимеризация в осадках оксигидратов тяжелых металлов практически не исследовалась. При осаждении оксигидратов в условиях, очень далеких от равновесных, формируются структуры, которые после завершения химических процессов образования осадков становятся неустойчивыми и претерпевают самопроизвольную эволюцию. Эволюция осадков на гелевой стадии изучена лишь для гидратированного диоксида циркония (ГДЦ).

В *второй главе* изложены методики проведения исследований.

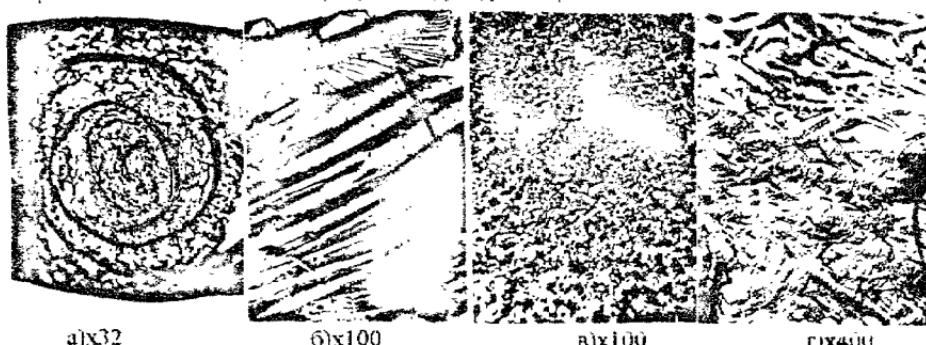
Третья глава посвящена формообразованию в гелях ОГГ и ОГИ, надмолекулярной организации последних после завершения формообразования и эволюции оксигидратных матриц в процессе старения.

По данным микрофотографирования гель состоит из областей, являющихся структурными аналогами свитков (рис.1а)). Свиток состоит из центральной части, или "ядра", и "обмотки" (рис.1а)). В целом свиток можно охарактеризовать размером ядра, длиной, шириной и толщиной "обмотки", а также расстоянием между соседними слоями "обмотки" (размерами полостей). На микрофотографиях зафиксированы свитки с разной шириной "обмотки" плоские и более объемные, напоминающие по внешнему виду цилиндр. В случае если "обмотка" располагается так, что каждый последующий слой смещен относительно предыдущего в определенном направлении, на микрофотографиях зафиксированы скрученные свитки в виде палочкообразных фрагментов, беспорядочно расположенных относительно друг друга (рис.1г)), либо винтообразные свитки.

Если свиток имеет не одну, а несколько "обмоток", на микрофотографиях фиксируется сотовая надмолекулярная организация гелей. Согласно микроскопическим исследованиям соты представляют собой свитки с четырьмя-пятью "обмотками" (рис. 1в)).

В гелях ОГГ и ОГИ могут формироваться свитки разного размера. Поэтому на микрофотографиях видны как цельные свитки – вихри или соты, – так и их составные части – упорядоченные плоскостные образования, "арки" и спирали (рис.1б)).

Рис. 1. Надмолекулярия структурная организация гелей ОГГ и ОГИ



ИК-спектроскопическими исследованиями доказано присутствие в структуре ОГГ и ОГИ ОН- и ол-групп, а также координированных катионом молекул воды, что позволяет отнести изученные оксигидраты к неорганическим акаловым полимерным соединениям.

Макромолекулы оксигидратов, организованные в свиток, связаны водородными связями в слоях "обмотки" и межслоевыми водородными связями. Таким образом свиток удерживается в свернутом состоянии водородной связью молекул воды матрицы. В полостях свитков находится адсорцион-

ная вода, наличие которой обуславливает нецелочисленный брутто-состав геля.

Поскольку расстояние между макромолекулами, находящимися в соседних слоях "обмотки", больше, чем расстояние между соседними макромолекулами в слое, водородная связь между слоями "обмотки" менее прочная, чем внутри слоя. Поэтому молекулы воды, участвующие в образовании водородной связи между слоями, будут отщепляться при термической дегидратации раньше, чем молекулы воды, образующие водородные связи внутри слоя. Таким образом разрушение "сетки" водородной связи при термолизе происходит в два этапа: на первом этапе одновременно с конденсацией ол-групп разрушаются преимущественно межслоевые водородные связи с последующей дегидратацией ($603; 633^{\circ}\text{K}$); основная часть более прочных внутрислоевых водородных связей разрушается при температуре $803\text{-}843^{\circ}\text{K}$ наряду с конденсацией ОН-групп.

Надмолекулярная структурная организация гелей в виде свитков (рис. 1) приводит к тому, что различные части свитка отличаются по своему строению. Центральная часть свитка является наиболее однородной, а часть, включающая верхние слои "обмотки" – наименее однородной, так как размер полостей между слоями уменьшается при движении от конца "обмотки" к центральной части свитка. Водородные связи, соединяющие верхний слой "обмотки" с соседним, должны быть более слабыми по сравнению с водородными связями, соединяющими второй и третий слои "обмотки" и т.д. При такой интерпретации самыми прочными окажутся водородные связи, соединяющие "ядро" свитка и прилегающий к нему слой "обмотки". Аналогично изменяется толщина "обмотки" при движении от верхнего слоя к центральной части свитка. Структурная неоднородность отдельных свитков и существование свитков с различными характеристиками (размеры ядра и "обмотки", число слоев "обмотки", расстояние между соседними слоями "обмотки", наличие или отсутствие скрученностей) обуславливает структурную неоднородность геля в целом.

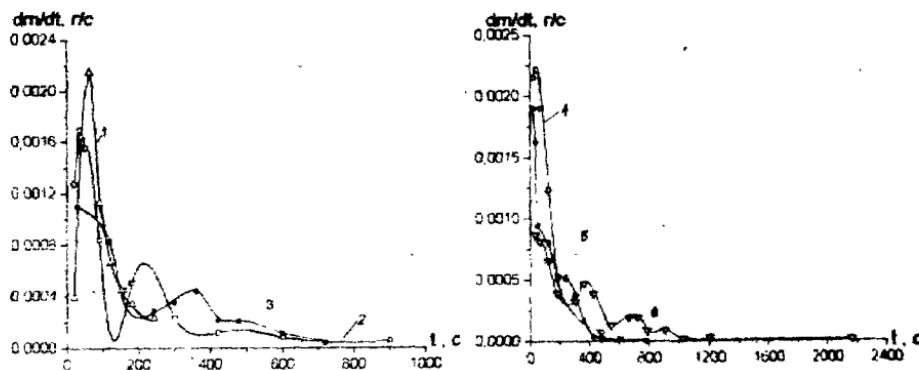
Надмолекулярная организация гелей ОГТ и ОГИ может быть сопоставлена с трехмерными спиральными волнами в активной среде. Поскольку функционирования спиральных волн в матрице геля не наблюдалось, волновые структуры в гелях ОГТ и ОГИ могут быть охарактеризованы как "замороженные" спиральные волны. Сотовая структура гелей при этом относится с многорукавными вихрями, беспорядочно расположенные палочкообразные фрагменты и винтообразные микросвитки – со скрученными вихрями, вихревые образования – с простыми вихрями в трехмерной активной среде (рис. 1). Таким образом в гелях ОГТ и ОГИ формируются простые, многорукавные и скрученные свитки. Трехмерные свитки как автоволновые структуры, неоднородны и должны иметь ограниченное время жизни.

Для доказательства выдвинутой гипотезы о формообразовании в гелях ОГТ и ОГИ изучена кинетика растворения в 0.1 М HNO_3 гелей

$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$, содержащие различные количества моль гидратной влаги: от 57 до 9 моль H_2O на 1 моль Gd_2O_3 и от 68 до 9 моль H_2O на 1 моль Y_2O_3 . Характерные кривые изменения скорости растворения гелей ОГТ и ОГИ в 0.1 М HNO_3 ($\text{dm}/\text{dt} = f(t)$) имеют ряд максимумов по мере увеличения времени контакта образцов с кислотой, причем с уменьшением количества воды в гелях максимумы смещаются в сторону большего времени растворения, то есть формируются структуры, более устойчивые к воздействию кислоты (рис. 2).

Унимодальное распределение скоростей растворения зафиксировано для образцов $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot68\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot57\text{H}_2\text{O}$, содержащих наибольшее количество брутто-воды в серии. Все остальные образцы ОГТ и ОГИ в серии характеризуются мультиомодальным распределением скоростей растворения в 0.1 М HNO_3 (рис. 2), что является доказательством структурной неоднородности гелей ОГТ и ОГИ. В этом случае показателем устойчивости различных частей свитков, а значит и областей геля в целом, к воздействию кислоты является время контакта с 0.1 М HNO_3 , при котором на дифференциальной КР фиксируется максимальное значение скорости растворения. При такой трактовке в общем случае первыми растворяются верхние слои "обмотки" свитков, в которых межслоевые и внутрислоевые водородные связи являются наиболее слабыми. Последней в свитках будет растворяться центральная часть.

Рис.2. Дифференциальные кривые скорости растворения гелей: 1- $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot68\text{H}_2\text{O}$, 2- $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot10\text{H}_2\text{O}$, 3- $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot8.9\text{H}_2\text{O}$, 4- $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot57\text{H}_2\text{O}$, 5- $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot12\text{H}_2\text{O}$, 6- $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot8.75\text{H}_2\text{O}$



Количество максимумов на дифференциальных КР будет определяться преимущественно неоднородностью свитков в случае формирования в матрице свитков с одинаковыми характеристиками. Доказательством служит формообразование в гелях ОГТ при данных условиях синтеза: на микрофотографиях образцов зафиксированы только упорядоченные плоскостные образования, что свидетельствует о формировании в матрице простых свитков. Предельное количество максимумов на дифференциальных КР

ОГТ равно 3, то есть в свитках различаются по структуре верхние слои "обмотки", центральная часть и промежуточные слои "обмотки"

В случае формирования в матрице свитков с различными характеристиками, появление максимумов на дифференциальных ККР связано как с неоднородностью самих свитков, так и с существованием набора свитков, различающихся по своим характеристикам. Доказательством служит формообразование в гелях ОГИ при данных условиях синтеза: на микрофотографиях образцов обнаружены упорядоченные плоскостные образования, что свидетельствует о формировании в матрице простых свитков, и палочкообразные фрагменты, беспорядочно расположенные относительно друг друга, что свидетельствует о формировании в матрице большого количества мелких скрученных свитков. Предельное количество максимумов на дифференциальной ККР ОГИ увеличивается по сравнению с ОГТ и равно 4. Это прямое следствие формирования в матрице свитков, различных по своим характеристикам.

Удалось выделить две группы образцов, а именно: образцы с большим содержанием брутто-воды – группа гидрогелей – (57:39 моль H_2O / 1 моль Gd_2O_3 и 68:34 моль H_2O / 1 моль Y_2O_3), на дифференциальных ККР ($\text{dm}/\text{dt}=f(t)$) которых отмечено 1-2 максимума в области, характеризующейся интервалом величины t (показатель устойчивости структуры геля к воздействию 0.1 М HNO_3) от 30 до 180 с (рис. 2).

Вторая группа образцов – группа ксерогелей – имеет практически постоянный брутто-состав (12:9 моль H_2O /1 моль M_2O_3), что позволяет говорить об образовании некоторой устойчивой по составу гидратоподобной структуры. Гели этой группы отличаются от ранее рассмотренных характером дифференциальных ККР: отмечается усложнение формы кривых по мере увеличения длительности сушки, хотя количество брутто-воды при этом практически не изменяется, и возрастает число максимумов в области существования структур, которым соответствует интервал величины $t=200:600$ с (гели ОГИ) и $t=500:1000$ с (гели ОГТ) (рис. 2).

Переход гидрогеля в ксерогель происходит за 15:20 часов. При этом наблюдается растрескивание геля по спирали, следствием чего являются наблюдаемые экспериментально макросвитки (рис.1). Формообразование сопровождается выбросом воды из матрицы в количестве 15:20 моль/1 моль M_2O_3 , а гель в целом становится структурно неоднородным.

Образцы ксерогелей, содержащие 12:9 моль H_2O /1 моль M_2O_3 , имеют хорошо развитую сетку водородных связей в матрице геля (как межслоевую, так и внутрислоевую), о чем свидетельствуют данные термогравиметрического и дифференциально-термического анализа. Ксерогели данного брутто-состава характеризуются наибольшим количеством максимумов на дифференциальных ККР (3-4).

Старение ксерогелей ОГТ и ОГИ в течение 2-3 месяцев, сопровождающееся обезвоживанием до значений брутто-состава порядка 9-8 моль

$\text{H}_2\text{O}/1$ моль M_2O_3 , приводит к следующему: экспериментально зафиксировано уменьшение времени полного растворения образцов ОГИ с 1440с для $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot8.90\text{H}_2\text{O}$ до 600с для $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot8.18\text{H}_2\text{O}$, сопровождающееся уменьшением количества максимумов на дифференциальной ККР и сдвигом последних в сторону меньшего времени контакта с 0.1 М HNO_3 , а также увеличением начальной скорости растворения с $1.1\cdot10^{-3}$ г/с для $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot8.90\text{H}_2\text{O}$ до $3.4\cdot10^{-3}$ г/с для $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot8.18\text{H}_2\text{O}$. Аналогичные результаты получены для ОГТ.

В свете выдвинутой гипотезы о формообразовании в гелях ОГТ и ОГИ и о близости надмолекулярной структурной организации гелей к автоловновым структурам, полученные данные по кинетике растворения ксерогелей состава 12-9 и 9-8 моль $\text{H}_2\text{O}/1$ моль M_2O_3 можно трактовать как наблюдаемый экспериментально процесс разрушения автоловновых структур (свитков) при старении. Происходит сглаживание различий между отдельными частями свитков, следствием чего является уменьшение количества максимумов на дифференциальных ККР. Сдвиг последних в сторону меньшего времени контакта с 0.1 М HNO_3 и уменьшение времени полного растворения образцов свидетельствует о разрушении "сетки" водородных связей в матрице геля, что подтверждено данными термогравиметрического и дифференциально-термического анализа. Поскольку сетка водородных связей удерживает свитки в свернутом состоянии, при ее разрушении свитки начнут разворачиваться. В конечном итоге автоловновые структуры в матрице геля перестанут существовать.

Формообразование в гелях сопровождается изменением их сорбционно-пептизационной способности. При контакте гелей ОГТ и ОГИ с растворами одноименных и/или изоморфных ионов с одной стороны идет пептизация матричных фрагментов, а с другой — топокимическая сополимеризация фрагментов сорбата с матрицей геля, то есть в системе устанавливается динамическое пептизационно-полимеризационное равновесие (ППР). Гели, содержащие 50:70 моль $\text{H}_2\text{O}/1$ моль M_2O_3 сорбционно-активны по отношению к одноименным ионам (рис. 3 а), б).

Переход гидрогелей в ксерогели сопровождается снижением сорбционной активности, и в ряде случаев начинает превалировать десорбция матричных фрагментов в раствор. Анализируя сорбционно-пептизационную способность ксерогелей ОГТ и ОГИ с точки зрения степени обезвоживания, следует отметить, что незначительное изменение брутто-состава вызывает существенное изменение указанной характеристики образцов, что обусловлено протекающими процессами перераспределения воды, связанной в матрице геля (рис. 3 а), б).

Обезвоживание с 12-9 моль H_2O до 9-8 моль $\text{H}_2\text{O}/1$ моль M_2O_3 отражается в первую очередь на доле координированной воды, участвующей в образовании "сетки" водородных связей в матрице геля при условии постоянства двухмостикового ол-связывания ионов металла в полимерных цепях

и содержания OH-групп. Рассматривая гелеобразные оксигидратные системы как "живущие" системы, логично предположить, что частичное разрушение "сетки" водородных связей при обезвоживании сопровождается последующим "перезамыканием" последней с целью максимально возможного устранения "дефектов".

В этом случае максимальная пептизационная способность соответствует такой ступени эволюции гелевой матрицы, при которой "сетка" водородных связей является наиболее "дефектной" (образцы $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9.30\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 8.90\text{H}_2\text{O}$) (рис.3а, б)). При этом в матрице геля увеличивается содержание фрагментов, слабо связанных с матрицей (фрагменты верхних слоев "обмотки"), которые и обеспечивают высокую пептизационную способность образцов в растворе собственной соли. Пептизационная способность в растворах собственных солей снижается, если гелевая матрица находится на такой стадии эволюции, когда "сетка" водородных связей содержит наименьшее число "дефектов" ($\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 9.50\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 8.18\text{H}_2\text{O}$) (рис. 3а, б)).

ППР в системе "ОГИ - одноклассные ионы"

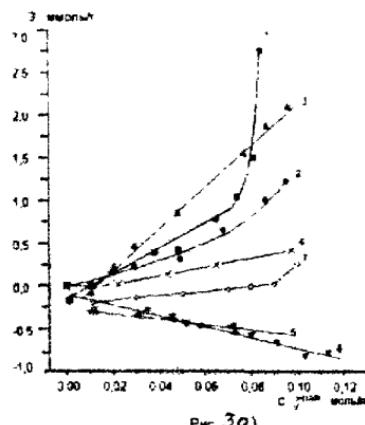


Рис. 3а)

1. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 8.68\text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9.68\text{H}_2\text{O}$ 3. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 14.44\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10.40\text{H}_2\text{O}$ 5. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9.30\text{H}_2\text{O}$ 6. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 8.90\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 8.18\text{H}_2\text{O}$

ППР в системе "ОГИ - одноклассные ионы"

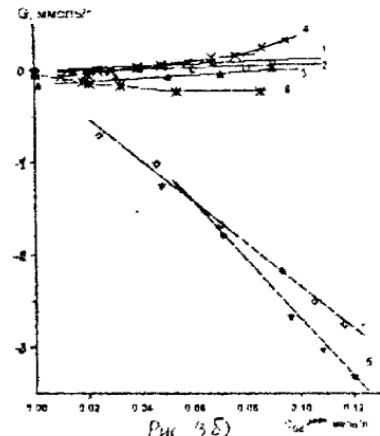


Рис. 3б)

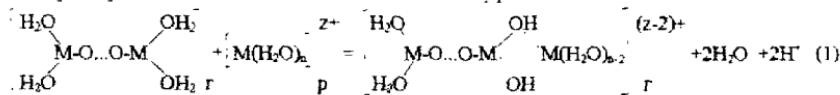
1. $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 57\text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 3. $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5. $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 6. $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 9.50\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Таким образом гипотеза о перестройке "сетки" водородных связей в гелевых матрицах ОГИ и ОГИ в процессе старения позволила непротиворечиво объяснить наблюдаемое экспериментально четкое периодическое изменение сорбционно-пептизационной способности гелей при контакте с растворами собственных солей. Наблюдается определенное соответствие сорбционно-пептизационной способности изученных гелей полимерным характеристикам последних.

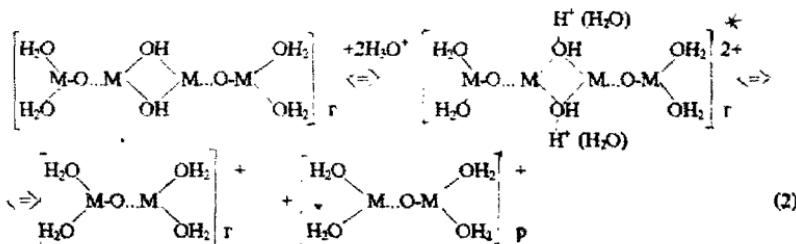
Практически все образцы при данных условиях синтеза сорбционно малоактивны вследствие доминирования пептизационных процессов над

полимеризационными, однако после кислотной обработки (определение вида ККР) некоторые аддукты взаимодействия ОГТ и ОГИ с 0,1 М HNO_3 , сорбируют одноименные ионы до 4,5 ммоль/г.

Рассмотрим химизм процессов, происходящих в системе "тель - одиночные ионы". Поскольку при pH 5.5 доля гидратированных форм сорбата превышает 0.99, в первоначальном сорбционном акте принимают участие гидратированные ионы металла согласно уравнению



Параллельно протекает другой процесс, входящие в состав сорбата ионы гидроксония, адсорбируясь на поверхности гранул сорбента, создают локальное кислотное пересыщение, способствующее разрыву ол-связей в полимерных цепях и выходу в раствор заряженных полимерных фрагментов (уравнение 2):

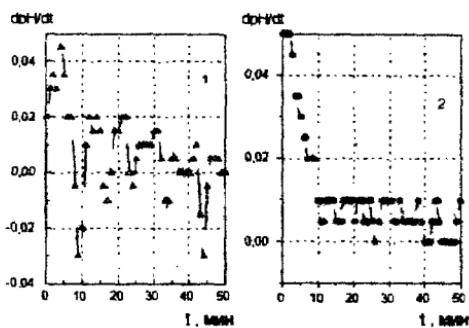


Протоны, адсорбировавшиеся на поверхности гранул оксигидрата, способны диффундировать вдоль полимерных цепей по механизму "туннельного перехода", обеспечивая таким образом вероятность дальнейшей деструкции геля. Появившиеся в результате реакции I протоны адсорбируются на звеньях полимерной цепи, и весь процесс повторяется снова, что приводит к периодическому изменению pH сорбата, причем колебания совершаются около значения pH, близкого к нейтральному. Потенциометрический метод контроля pH сорбата при контакте с сорбентом в течение 50 мин., показал, что зависимости $d\text{pH}/dt = f(t)$ для ОГИ (рис.4) носят периодический волнобразный характер. При концентрации сорбата $C_{\text{рам}} = 0.03$ моль/л и выше периодическая зависимость, начиная с 10-15 мин., имеет постоянную амплитуду и период колебаний. Таким образом, цеплизационно-полимеризационный процесс, развивающийся при контакте геля ОГИ с сорбатом, несет характер, аналогичный автоволновому. Установление автоволнового режима (АВР) зависит от концентрации сорбата, что позволяет объяснить волнобразный вид кривых ППР. На зависимостях $d\text{pH}/dt = f(t)$ для ОГТ отсутствуют колебания. Поскольку изтрий и гадолиний – изоморфные химические элементы, данный факт свидетельствует ни об отсутствии АВР структурирования матрицы ОГТ при контакте с раствором собственной соли, в об особенностях его установления,

связанных с природой самой матрицы. Аналогичный процесс имеет место на стадии синтеза гелей.

Вследствие установления в системе "гель-одноименные ионы" динамического ППР возникает вопрос о воспроизводимости результатов, полученных в сорбционных экспериментах. Ошибка воспроизводимости для диапазона равновесных концентраций сорбата 0.01-0.1 моль/л составляет

Рис.4. Дифференциальные кривые изменения кислотности сорбата ($d\text{pH}/dt$) от времени (t) контакта с сорбентом (ОГИ)



где: 1- равновесная концентрация сорбата 0.01 моль/л;

2- равновесная концентрация сорбата 0.17 моль/л.

порядка 0.02 ммоль/г. С учетом особенностей изучаемой системы (существование процессов цептизации и сополимеризации, режим структурирования, аналогичный автоволновому) результаты по воспроизводимости можно считать удовлетворительными, а проведение волнообразных изотерм ППР – правомерным. При "параллельном" синтезе у образцов, имеющих практически идентичные брутто-состав, температуры эффектов дегидратации, площади эндоэффектов, количество воды, выделяющейся на соответствующих ступенях дегидратации, обнаружены существенные различия в кинетике растворения в 0.1 М HNO_3 . Таким образом метод изучения кинетики растворения позволяет выявить полимерно-структурные различия образцов и объяснить обнаруженную экспериментально невоспроизводимость сорбционно-обменных характеристик оксигидратных сорбентов.

В четвертой главе рассматривается возможность моделирования периодического цептизационно-полимеризационного процесса формирования макромолекул оксигидратов путем варьирования условия синтеза. При варьировании времени перемешивания ($t_{\text{шев}}$) изменяется время контакта свежесаженного оксигидрата (дисперской фазы) с маточным раствором (дисперсионной средой), то есть изменяется время, в течение которого может осуществляться интенсивный массоперенос гидролизованных ионов металла и более крупных фрагментов к активным концам полимерных цепей. Таким образом время перемешивания геля с маточным раствором в реакторе определяет число волн полимеризации, прошедших в системе на стадии

интенсивного массопереноса. Увеличение конечного значения pH, а значит увеличение концентрации OH⁻-ионов, введенных при осаждении, приводит к увеличению количества сольватированных макромолекул, которым доступен выход из матрицы. Аналогично уже рассмотренному влиянию $t_{\text{пере}}$, увеличение конечного значения pH синтеза будет определять количество "волн" полимеризации, прошедшем в системе. Для исследований были синтезированы две серии образцов ОГТ и две серии образцов ОГИ, отличающихся друг от друга одним из указанных параметров синтеза. Другой параметр при этом оставался постоянным, а именно: pH 9.05 при изменении $t_{\text{пере}}$ с 0.5 ч до 5.0 ч с шагом 0.5 ч и $t_{\text{пере}}=2$ ч при изменении конечного значения pH с 9.05 до 10.46. Образцы ОГТ и ОГИ в дальнейшем обозначены в соответствии с изменяемым параметром синтеза в серии.

Число волн полимеризации влияет на формообразование в гелях, то есть на вид свитков (простые, скрученные), на размер полостей между слоями "обмотки" и толщину слоев "обмотки", а значит на формирование сетки водородных связей в свитках, определяя таким образом характеристики последних в матрицах ОГТ и ОГИ.

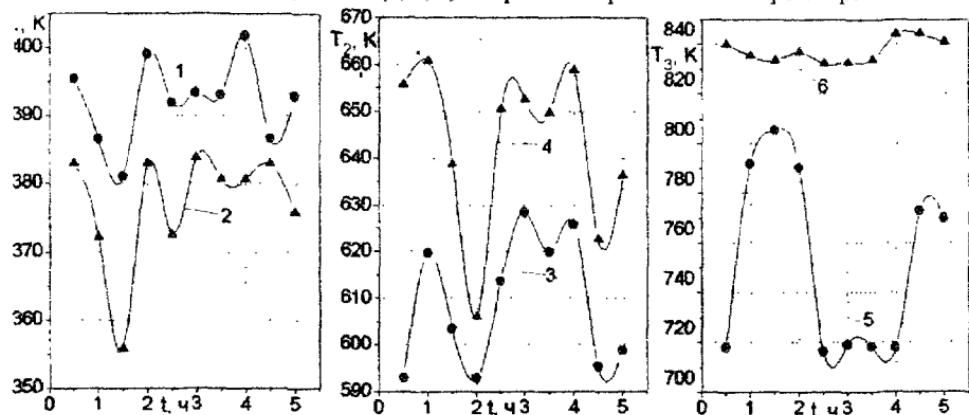
Судить о влиянии $t_{\text{пере}}$ на характеристики свитков позволяют данные термогравиметрического анализа. Зависимость $T_1=f(t_{\text{пере}})$ для ОГТ и ОГИ носит закономерный периодический характер, причем ход зависимости для ОГТ симметричен ходу зависимости для ОГИ (рис. 5). Колебания температуры T_1 становятся менее интенсивными при увеличении $t_{\text{пере}}$. В целом T_1 для ОГИ больше, чем T_1 для ОГТ, что свидетельствует о более прочном связывании молекул адсорбционной воды и координированной воды, не участвующей в образовании сетки водородных связей, в матрице ОГИ.

Температуры T_2 и T_3 характеризуют межслоевые и внутрислоевые водородные связи. В целом T_2 и T_3 в серии образцов ОГИ ниже, чем в серии образцов ОГТ, что свидетельствует о более прочной межслоевой и внутрислоевой сетке водородных связей, формирующейся в гелях ОГТ.

Изменение межслоевого расстояния и толщины слоя, то есть сужение и расширение полостей и слоев спирали в сериях соотнесено с функцией "дыхания": увеличение толщины слоев и межслоевого пространства – фаза "вдоха", уменьшение названных характеристик – фаза "выдоха". Диапазон изменения температуры T_2 характеризует "дыхание" гелей межслоевым пространством. Изменение расстояния между слоями "обмотки" при варировании $t_{\text{пере}}$ в гелях ОГТ и ОГИ происходит симметрично, то есть гели "дышат" синхронно. Поскольку в серии гелей ОГТ диапазон изменения T_2 составляет 55°К, а в серии гелей ОГИ 35°К, "дыхание" межслоевым пространством в большей степени выражено в гелях ОГТ.

Диапазон изменения T_3 для ОГТ составляет 15°К, для ОГИ 97°К. Таким образом $t_{\text{пере}}$ практически не оказывает влияния на прочность внутрислоевых водородных связей в гелях ОГТ, то есть гели ОГТ практически не "дышат" слоями "обмотки" и центральными частями свитков. В противо-

Рис. 5. Зависимость температур эффектов дегидратации образцов ОГИ (1,3,5) и ОГТ (2, 4, 6) от времени перемешивания в реакторе



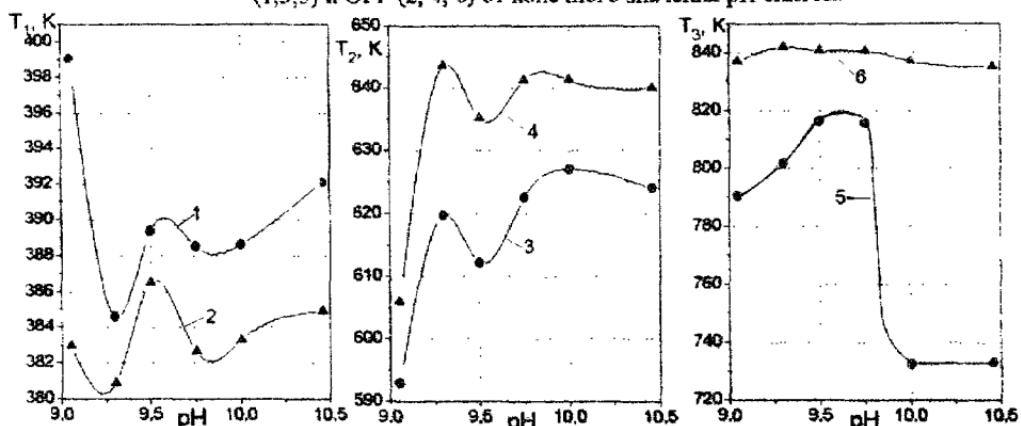
положность гелям ОГТ диапазон изменения температуры T_3 для ОГИ свидетельствует о том, что $t_{\text{перем}}$ оказывает существенное влияние на прочность внутрислоевых водородных связей, то есть для гелей ОГИ явно выражено "дыхание" слоями "обмотки" и центральными частями свитков (рис. 5).

Изменение pH синтеза приводит к закономерному периодическому изменению температур эффектов дегидратации в сериях ОГТ и ОГИ. Зависимости $T_{1,2}=f(\text{pH})$ для ОГТ и ОГИ симбатны, причем как и в случае изменения $t_{\text{перем}}$ T_1 для образцов ОГИ в серии выше, чем для образцов ОГТ. Диапазон изменения величин T_2 для ОГТ и ОГИ составляет 40°K и 35°K соответственно (рис. 6). В целом температура T_2 в серии гелей ОГТ выше, чем в серии гелей ОГИ, что свидетельствует о более прочных межслоевых водородных связях в матрице ОГТ, формирующихся при высоких значениях pH. Колебания температуры T_2 в серии ОГТ затухают при увеличении pH до 9.75-10.46. Таким образом, при изменении конечного значения pH синтеза гели ОГТ и ОГИ "дышат" синхронно межслоевым пространством, однако "дыхание" ОГТ при pH 9.75-10.46 менее "глубокое", чем "дыхание" ОГИ. (Для образцов ОГИ 1.5 ч и ОГИ pH 9.50, имеющих расщепленные вторые и третьи эндозэффекты на кривых DTA, в качестве T_2 и T_3 принято среднее арифметическое температур двух составляющих каждого эндозэффекта.)

Диапазон изменения температуры T_3 в серии ОГИ составляет 90°K , в серии ОГТ 7°K (рис. 6), то есть конечное значение pH синтеза практически не оказывает влияния на прочность внутрислоевых водородных связей в матрице ОГТ в отличие от ОГИ. Большой диапазон изменения температуры T_3 свидетельствует о "глубоком дыхании" гелей ОГИ слоями "обмотки" и центральными частями свитков. "Дыхание" слоями "обмотки" и центральными частями свитков в гелях ОГТ, в отличие от ОГИ, выражено несравненно более слабо (рис. 6).

Для оценки "дыхания" гелей ОГТ и ОГИ в целом использована суперпозиция колебаний температур T_2 и T_3 в сериях. Функции $(T_2+T_3)=f(t_{\text{перем}})$ и $(T_2+T_3)=f(\text{pH})$ являются интегральными характеристиками изменения прочности сетки водородных связей в матрице геля при изменении условий синтеза, то есть характеристиками "дыхания" гелей в целом. Поскольку

Рис. 6 Зависимость температур эффектов дегидратации образцов ОГИ (1, 3, 5) и ОГТ (2, 4, 6) от конечного значения pH синтеза

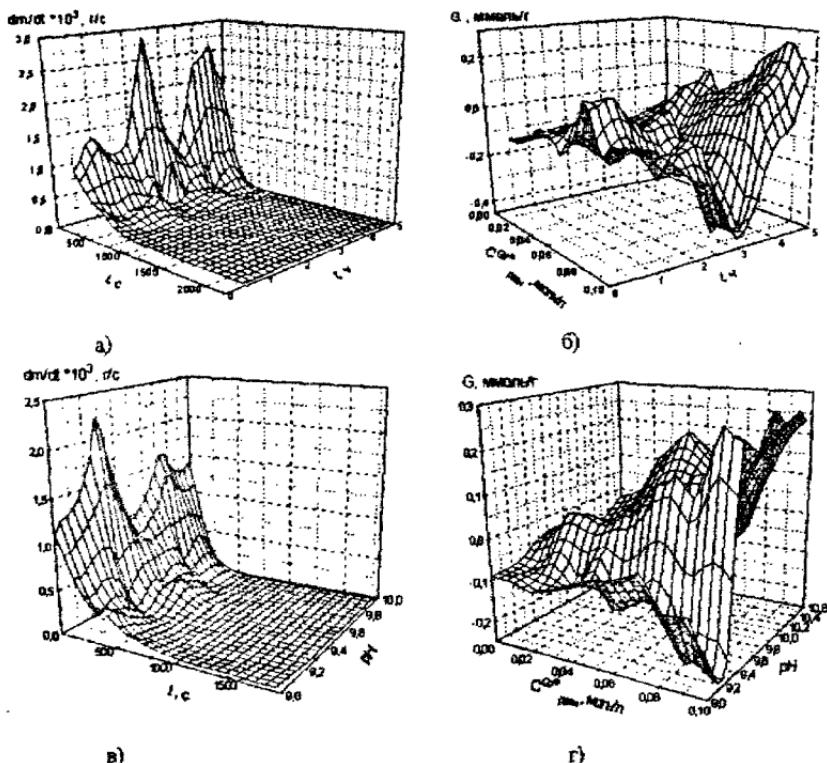


прочность сетки водородных связей определяется расстоянием между связанными элементами (между соседними слоями "обмотки" и соседними макромолекулами в слое), должно существовать соответствие между интегральными характеристиками "дыхания" гелей $(T_2+T_3)=f(t_{\text{перем}})$, $(T_2+T_3)=f(\text{pH})$ и изменением плотности образцов в сериях, которая является интегральной характеристикой упаковки структурных фрагментов в геле. Действительно ход кривых $\rho=f(t, \text{pH})$ в общем случае симбатен ходу кривых $(T_2+T_3)=f(t, \text{pH})$. Таким образом прослеживается четкое периодическое изменение характеристик формирующихся свитков. Для гелей ОГИ характерен "смешанный тип дыхания", тогда как гели ОГТ "дышат" практически исключительно межслоевым пространством свитков.

На рис. 7, 8 изображены поверхности отклика, иллюстрирующие влияние pH синтеза и времени перемешивания на вид ККР ОГТ и ОГИ. Следует отметить, что наблюдаемая экспериментально четкая периодическая смена вида кривых ККР не случайна. Это прямое подтверждение того, что полимеризация в неорганических гелевых матрицах носит не стохастический характер, а протекает направленно.

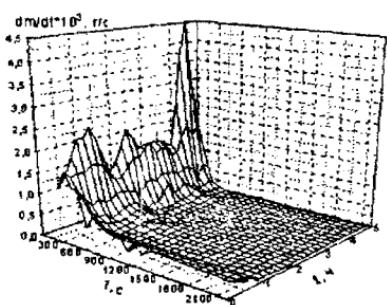
Обнаружена взаимосвязь времени полного растворения гелей ОГТ и ОГИ с количеством максимумов на дифференциальных ККР. В общем случае изменение количества максимумов антибагно изменению времени полного растворения, то есть по-имперно-структурные различия в отдельных свитках и в матрице в целом сформированы в большей степени в гелях, имеющих относительно небольшое время полного растворения в 0.1 M HNO_3 .

Рис. 7. Поверхности отклика, характеризующие влияние времени перемешивания (t , ч) и конечного значения pH синтеза на вид дифференциальных ККР (а, в) и сдвиг ППР (б, г) в системах с участием оксигидрата гадолиния

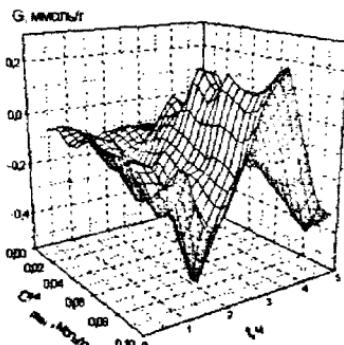


Наименьшим временем растворения и наибольшим количеством максимумов на дифференциальных ККР в сериях обладают гели с надмолекулярной организацией в виде скрученных свитков (ОГИ pH 9.50). Таким образом из всего набора свитков с различными характеристиками, обнаруженных в структуре ОГТ и ОГИ, скрученные свитки наиболее структурно неоднородны. Наименьшее количество максимумов на дифференциальных ККР и максимальное время растворения в 0.1 М HNO₃ соответствует формированию в гелевой матрице простых свитков (ОГТ 4.5, 5.0 ч, ОГИ pH 10.00 и ОГИ pH 9.30). Указанные гели характеризуются временем полного растворения, превышающим 20 мин. относительно невысокой начальной скоростью растворения и двумя максимумами на дифференциальных ККР. Сотовая надмолекулярная организация соответствует формированию в матрице гелей много-

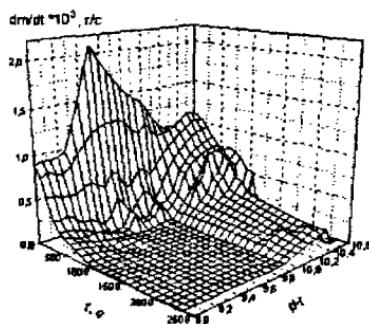
Рис. 8 Поверхности отклика, характеризующие влияние времени перемешивания (t , ч) и конечного значения pH синтеза на вид дифференциальных ККР (а, в) и сдвиг ППР (б, г) в системах с участием оксигидрата иттрия



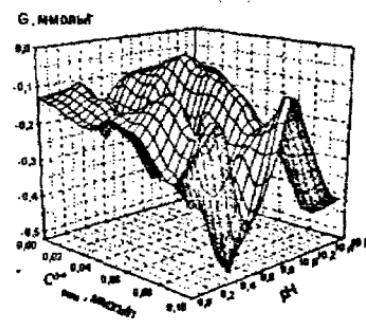
а)



б)



в)



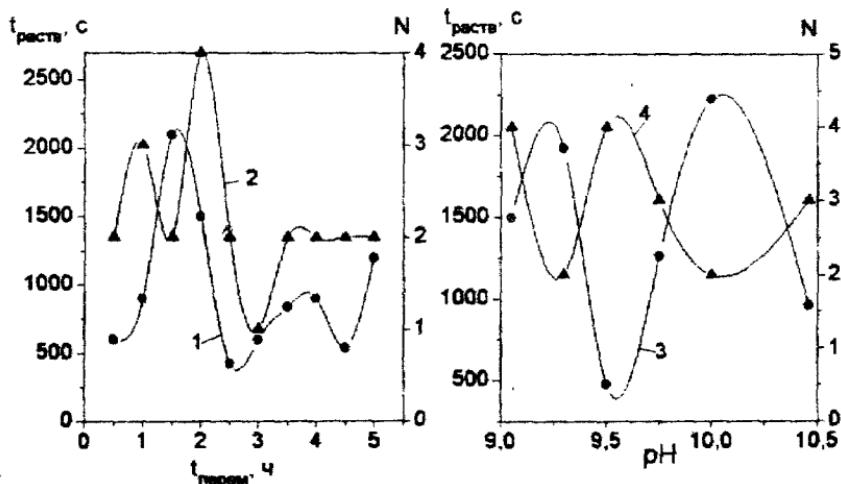
г)

рукавных свитков. Как следует из данных по кинетике растворения, по своим свойствам многорукавные свитки находятся между простыми и скрученными свитками. В чистом виде сотовая надмолекулярная организация в изученных образцах ОГТ и ОГИ не встречается. Преимущественное формирование сот характерно для ОГИ pH 9.75. При этом наличие небольшого количества упорядоченных плоскостных образований, то есть простых свитков с большим числом слоев "обмотки" и относительно небольшим межслоевым пространством, обеспечивает достаточно высокое значение времени полного растворения в 0.1 M HNO₃ (21 мин.), а структурная неоднородность отдельных свитков и сосуществование в матрице свитков с различными характеристиками - среднее в сериях количество максимумов на дифференциальных ККР (3 максимума) (рис. 9).

Закономерное периодическое изменение полимерного строения гелей ОГТ и ОГИ при варьировании условий синтеза приводит к соответствующему изменению вида кривых ППР. Однако для гелей ОГИ ППР сдвинуто практически исключительно в сторону пептизации, тогда как для гелей ОГТ при $t_{\text{перем}} \geq 4.5$ ч ($\text{pH}=9.05$), $9.5 \leq \text{pH} \leq 10.00$ ($t_{\text{перем}}=2$ ч) и равновесной концентрации сорбата 0.07+0.1 моль/л динамическое равновесие (ППР) сдвинуто в сторону сополимеризации фрагментов сорбата с матрицей (рис. 7, 8).

Независимо от сдвига динамическое ППР приводит к структурированию оксигидратной матрицы, что подтверждено данными рентгеновского и термогравиметрического анализа.

Рис. 9. Зависимость времени полного растворения (1, 3) в 0.1 М HNO_3 и количества максимумов (N) на дифференциальных ККР (2, 4) образцов ОГИ от условий синтеза



Серийные эксперименты позволили указать четкое соответствие типов надмолекулярной организации гелей и их поведения при контакте с растворами собственных солей разной концентрации. Формирование в матрице ОГТ простых свитков приводит к сдвигу ППР в сторону сополимеризации фрагментов сорбата с матрицей независимо от способности геля растворяться в HNO_3 (ОГТ 0.5, 4.5, 5.0 ч, pH 9.50, 9.75, 10.00). Присутствие в структуре геля многорукавных свитков обуславливает увеличение пептизационной способности (ОГТ 2.0, 3.0, 3.5 ч, pH 9.30). Очевидно, что при контакте гелей с растворами собственной соли разной концентрации направленной достройке подвергаются упорядоченные плоскостные образования, а способными к пептизации оказываются элементы ячеистой структуры "сот".

Для ОГИ характерна комбинация структурно-морфологических типов организации гелей. Для всех образцов, кроме ОГИ 1.5 ч и ОГИ pH 9.50, по данным микрофотографирования зафиксировано существование простых

и многорукавных свитков. Как и для ОГТ, в структуре ОГИ при контакте с растворами собственной соли разной концентрации направленной дестройке должны подвергаться упорядоченные плоскостные образования, а пептизировать элементы "сот". Большая доля упорядоченных плоскостных образований обеспечивает большее время растворения геля в HNO_3 (ОГИ 1.5, 2.0, 4.5, 5.0 ч). При этом "сотовые" образования, находящиеся в комбинации с плоскостями, оказываются более способными к пептизации при контакте с растворами собственной соли (ОГИ pH 10.46), чем в образцах с преобладанием "сотовой" структуры (ОГИ pH 9.30, 9.75, 10.00). Надмолекулярная организация матрицы ОГИ в виде скрученных свитков обеспечивает минимальное время растворения геля в 0.1 M HNO_3 (ОГИ pH 9.50) и выраженную пептизационную способность при контакте с растворами собственной соли разной концентрации (ОГИ 1.5 ч, pH 9.50) (рис. 7, 8, 9).

В *пятой главе* обсуждается возможность реализации в гелях ОГТ и ОГИ близкого к жидкокристаллическому мезофазоподобного состояния. По результатам рентгенографических и микроскопических исследований надмолекулярная организация гелей ОГТ и ОГИ может быть соотнесена со структурой холестерических жидкких кристаллов, зафиксированных в твердом состоянии полимеризацией и/или поперечной связкой.

Экспериментально зафиксировано появление хорошо выраженной цветности у ксерогелей ОГТ и ОГИ, периодически зависящей от условий синтеза. Гамма цветов ограничивается желтым и зеленым. Объяснение полученному эффекту дано с позиций теории ЖК состояния и хромофорно-ауксохромной теории цветности. Обнаружено четкое соответствие цвета образцов ОГТ и ОГИ и характеристик формирующихся свитков.

В *шестой главе* рассмотрена система "ГДЦ - ионы Gd^{3+} " как модель для изучения периодических сорбционных явлений (данные получены совместно с Антоненко И.В.). Отклик системы, полученный в данных экспериментах, представляет собой количество ионов РЗЭ, провзаимодействовавших с сорбентом в отличие от аналитического сигнала в системе "ОГТ (ОГИ) - одноименные ионы", где регистрируется равнодействующая процессов пептизации и сополимеризации. Исходя из результатов оценки слагаемого сорбции и расчетов слагаемого пептизации, указаны наименьшие кратные соотношения количества ионов Gd^{3+} в обменивающихся фрагментах оксигидрага и сорбата. При доминировании пептизационных процессов на 1 сорбированный ион Gd^{3+} приходится 1, 2 или 6 десорбированных ионов Gd^{3+} в зависимости от величины пептизации (результаты округлены до ближайшего целого). При доминировании сорбционных процессов на 1 десорбированный ион Gd^{3+} приходится 1 или 2 сорбированных иона Gd^{3+} .

Установлен периодический характер зависимости сорбционной активности, а значит и структурной организации ГДЦ от условий синтеза.

ВЫВОДЫ

1. Изучено формообразование в гелях ОГТ и ОГИ и эволюция оксигидратных матриц в процессе старения. Формообразование сопровождается выбросом воды из матрицы в количестве 15-20 моль H_2O /1 моль M_2O_3 (переход гидрогеля в ксерогель) и приводит к надмолекулярной организации гелей в виде свитков – структур, близких к автовороновым. Структурная неоднородность отдельных свитков и сосуществование свитков с различными характеристиками (размеры ядра и “обмотки”, число слоев “обмотки”, расстояние между соседними слоями “обмотки”, наличие или отсутствие скрученности) обуславливает структурную неоднородность геля в целом. Следствием этого является немонотонность скорости растворения гелей в 0.1 М HNO_3 . Свитки удерживаются в свернутом состоянии благодаря водородным связям, возникающим между слоями “обмотки”.

Старение ксерогелей сопровождается постепенным разрушение сетки водородных связей в матрице, следствием чего является постепенное раскручивание свитков и, в конечном итоге, исчезновение автовороновых структур, имеющих конечное время жизни.

2. Установлено соответствие полимерного строения и сорбционно-пептизационной способности гелей ОГТ и ОГИ. Показано, что эволюция оксигидратной матрицы сопровождается периодическим изменением сорбционно-пептизационной способности образцов ОГТ и ОГИ при контакте с растворами одноименных ионов. С использованием системы “ТДЦ – ионы Gd^{3+} ”, как модели для изучения периодических сорбционных явлений, рассчитаны наименьшие кратные соотношения количества ионов Gd^{3+} в обменивающихся фрагментах матрицы и сорбата. Данна статистическая оценка воспроизводимости результатов сорбционных экспериментов с учетом существования процессов пептизации и сополимеризации и развития автоворонового режима структурирования матрицы в системе “тель – одноименные ионы”. Результаты сорбционных экспериментов с участием одного и того же образца воспроизводимы. Невоспроизводимость сорбционных характеристик оксигидратных сорбентов при “параллельном” синтезе обусловлена полимерно-структурными различиями гелевых матриц, находящихся на разных стадиях эволюции.

3. Экспериментально доказано возникновение и установление пептизационно-полимеризационного равновесия с автовороновым режимом, при контакте гелей ОГТ и ОГИ с растворами собственных солей. Аналогичный процесс развивается на стадии синтеза и оставшегося созревания гелей. Предложенный химизм процессов структурирования (направленной достройки) гелевых матриц позволяет соотнести реакции, протекающие в системе, с колебательными реакциями Белоусова-Жаботинского.

4. Варьирование условий синтеза приводит к закономерному периодическому изменению таких характеристик формирующихся свитков, как меж-

слоевое расстояние и толщина слоев "обмотки", что соотнесено с функцией "дыхания" гелей. Показано, что гели ОГТ "дышат" практически исключительно межслоевым пространством свитков, тогда как для гелей ОГИ характерен "смешанный тип дыхания" (слоями "обмотки" и межслоевым пространством свитков).

Формообразование и надмолекулярная организация ОГТ и ОГИ периодически зависят от времени перемешивания геля с маточным раствором в реакторе и конечного значения pH синтеза. Поскольку характеристики формирующихся свитков определяют полимерную организацию и свойства гелей, наблюдается закономерное периодическое изменение поведения образцов при термической дегидратации, кинетики растворения в 0.1 M HNO₃, плотности ксерогелей, а также периодическое изменение сорбционно-пептизационной способности ОГТ и ОГИ при контакте с растворами однотипных ионов разной концентрации.

Установлено, что наименее устойчивыми при контакте с 0.1 M HNO₃ и наиболее структурно исоднородными являются скрученные свитки. Наиболее устойчивыми при контакте с 0.1 M HNO₃ и наиболее структурно однородными являются простые свитки. Многорукавные свитки по своим свойствам занимают промежуточное положение.

5. Обнаруженное периодическое изменение сорбционных свойств ГДЦ по отношению к ионам Gd³⁺, свидетельствующее о периодическом изменении структуры гелей ГДЦ, в совокупности с результатами исследования ОГТ и ОГИ позволяют сделать вывод о том, что явление периодического изменения структуры гелей при варьировании условий синтеза является характерной чертой, присущей оксигидратам тяжелых металлов, и свидетельствует о едином механизме формирования оксигидратных систем.

6. Сдвиг динамического ППР в сторону пептизации или сорбции обусловлен особенностями надмолекулярной организации гелей ОГТ и ОГИ. Направленной достройке при обмене фрагментами матрицы и сербата подвергаются упорядоченные плоскостные образования. Это приводит к сдвигу ППР в системах с участием гелей, в структуре которых обнаружены простые свитки, в сторону полимеризации.

В случае формирования в матрице преимущественно многорукавных свитков (сотовая надмолекулярная организация гелей) наблюдается увеличение пептизационной способности. Выраженная способность к пептизации характерна для гелей с надмолекулярной организацией в виде беспорядочно расположенных палочкообразных фрагментов, то есть при формировании в матрице скрученных свитков.

Рекомендованы предварительные параметры для синтеза, в лабораторных условиях образцов ОГТ с выраженным сорбционными свойствами: $t_{\text{пери}}=4 \pm 5$ ч, pH 9.05 и $t_{\text{пери}}=2$ ч, pH 9.75+10.46 (сорбция до 3 ммол/г). Кислотную обработку, как способ повышения сорбционной способности гелей, можно рекомендовать для модификации поверхности образцов ОГИ.

7. Показана возможность проявления мезоморфизма полимерными неорганическими оксигидратами в силу анизотропии формы свитков и/или их составных частей. Надмолекулярная организация гелей ОГТ и ОГИ сравнима со структурой холестерических жидкокристаллов, зафиксированных в твердом состоянии полимеризацией и сеткой водородных связей. Проявление цветности ксерогелями ОГТ и ОГИ имеет жидкокристаллическую природу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. Автоволновый характер образования и существования полимерных гелевых систем на основе оксигидрата гадолиния // Деп. в ВИНИТИ -30.05.96.-№1774-В96.
2. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. О полимерной природе образования оксигидрата иттрия // Химия твердого тела и новые материалы: VI Всеросс. конф., Екатеринбург, 14-17 окт. 1996 г.: Тез. докл. - Екатеринбург.-1996.-т. II.-С.111.
3. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. Изучение структурообразования гелей оксигидрата иттрия // Деп. в ВИНИТИ -14.03.97.-№783.-В97.
4. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. Определение технологических условий синтеза оксигидратов иттрия и гадолиния, обладающих как положительными сорбционными параметрами, так и сорбционно-неактивных // Перспективные химические технологии и материалы: Межд. науч.-техн. конф., Пермь, 27-31 мая 1997 г.: Тез. докл.-Пермь.-1997.-С.170.
5. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. О механизме автоволнового структурирования полимерных гелевых систем // Материалы Международной научно-технической конференции "Перспективные химические технологии и материалы" (Сб. статей)-Пермь-1998.-С.78-81.
6. Антоненко И.В., Миняева О.А., Сухарев Ю.И. Гидрагированный диоксид циркония (ГДЦ) как перспективный неорганический сорбент для извлечения ионов f-элементов // Первый всероссийский молодежный симпозиум "Безопасность биосфера-97", г. Екатеринбург, 18-20 дек. 1997г.: Тез. докл.-Екатеринбург.-1997.-С.79-80.
7. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. Определение молекулярных масс полимерных неорганических оксигидратных материалов // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН.-Web-сервер www.tu-chel.ac.ru; FTP-сервер ftp.urg.ac.ru.
- 8 Сухарев Ю.И., Миняева О.А. Исследование полимеризации гелей оксигидрата гадолиния // Коллоидный журнал (в печати).
9. Миняева О.А., Сухарев Ю.И. Анализ объектов окружающей среды и экологические проблемы выполнения исследовательских работ с токсичными веществами // Материалы научно-практической конференции "Десятилетие природоохранной службы РФ. Проблемы. Решения. Перспективы.", г.Челябинск, 22-23 апр. 1998г : Тез. докл.-Челябинск.-1998 - С.79-81

Миняева
Ю.И.

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ЛР № С20364 от 10.04.97. Подписано в печать 08.05.98. Формат
60×84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1.
Тираж 90 экз. Заказ 140/192

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