

02.00.04

М 337

УФОРМОВЫЙ  
ЭКЗЕМПЛЯР

На правах рукописи

Матвейчук Юрий Васильевич

*Матвейчук*

**ПЕРИОДИЧНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА  
В ГЕЛЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Челябинск 2002

Работа выполнена на кафедре общей и инженерной экологии Южно-Уральского государственного университета.

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Рябухин А.Г.;  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Поляков Е.В.

Ведущая организация - Уральский государственный  
технический университет  
(УГТУ – УПИ).

Защита состоится 19 июня 2002 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета?

Автореферат разослан 18 мая 2002 г

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Гельчинский Б.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гель кремниевой кислоты является одним из наиболее важных сорбентов в промышленности. Но достаточно большой разброс технических показателей образцов, полученных при одинаковых условиях синтеза, ранее объясняли достаточно противоречиво и в основном качественно. Относительно таких улучшающих качество продукта методик, как апплицирование, особые условия старения и сушки геля приводятся лишь эмпирические факты и объяснения. Применение методов неравновесной кинетики к механизмам образования геля позволит более тщательно подойти к воспроизведению характеристик получаемых образцов.

Периодичность во времени свойств силикагеля ранее принималась за ошибки эксперимента или объяснялась не из процесса образования геля. Поэтому важно доказать, что такие изменения являются необходимым следствием общего механизма гелеобразования. Создаваемые модели структурирования должны быть обобщёнными, применяться безотносительно к гелеобразующему веществу и количественно, теоретически определять некоторые характеристики геля в процессе синтеза.

Ранее разные количественные характеристики гелей кремниевой кислоты рассматривались довольно разрозненно, разными группами исследователей. Попытка описать гель с точки зрения взаимодействия диффузии, химических реакций, вязкости, поляризации практически не было. Поэтому сейчас становится необходимым объединить эти подходы в одну модель, количественно обосновывающую это взаимодействие.

Целью работы является выработка представлений о неравновесном структурообразовании гелей кремниевой кислоты и их экспериментальная проверка на основе исследования изменений диффузионной проводимости геля по отношению к ионам редкоземельных элементов и изучения морфологии роста кристаллов в этом геле. Поэтому в соответствии с поставленной целью решались следующие основные задачи:

- Разработать физико-химическую модель участия мономерных фрагментов и ионов в процессе полимеризации кремниевой кислоты и предложить решение сформированной системы уравнений;
- Рассмотреть новую методологию подходов к проходящим в геле периодическим процессам структурирования и изменения свойств геля во времени, зависящих от начальных условий формирования геля;
- Показать, что при физико-химическом моделировании геля в соответствующих системах уравнений возможно применить новый оператор, отвечающий за направление периодических процессов структурирования геля и упрощающий решение полученной системы;
- Экспериментально доказать адекватность и применимость к реальным гелевым системам новых моделей гелеобразования на основе анализа закономерностей диффузии ионов РЗЭ в геле кремниевой кислоты;

- Выявить закономерности изменения морфологии выращенных в геле кристаллических образований, связанные с изменением химических условий среды и протеканием во времени процесса структурирования геля.
- Научная новизна.** В диссертационной работе впервые представлены:
- Модель образования и перестройки структурообразующих связей в геле кремниевой кислоты, а также решение соответствующей модели системы уравнений. Путём преобразования полученного решения, а также в эксперименте показано, что “эффективный” коэффициент диффузии ионов редкоземельных элементов в геле кремниевой кислоты изменяется во времени периодическим образом. Установлено, что параметры экспериментальных зависимостей численно и по физическому смыслу соответствуют параметрам теоретической модели.
  - Методология анализа процессов структурирования геля, основанная на объединении гидродинамического и реакционно-диффузионного подходов. Она позволила объяснить спиралевидный характер гелевых атTRACTоров и дискретность их размера. Показано, что периодичность “эффективных” коэффициентов диффузии определяется “пульсацией” атTRACTора (периодическим связыванием части ионов диффундирующими веществами в адсорбционные комплексы со стенками атTRACTора и последующей пептизацией в раствор), а также периодическим квазиконвективным перемещением подвижных гелевых фрагментов в межмицеллярном растворе.
  - Введение в физико-химическую модель гелеобразования оператора Лизеганга, описывающего направление потока вещества в процессе поляризации гелевых фрагментов и формирования-разрушения ДЭС. Действие оператора распространяется как на подвижные гелевые фрагменты, так и на мономерные частицы (ионы). Показано, что дискретные частоты колебаний “эффективного” коэффициента диффузии слабо зависят от диффундирующих ионов и связаны с дискретным размером атTRACTоров. Установлен фрактальный характер формирования гелевых атTRACTоров.
  - Систематический анализ изменения морфологии кристаллов в зависимости от физико-химических условий выращивания (рН, концентрации гелеобразующего вещества, типа присутствующих ионов и их концентрации). Показано, что ведущую роль в формировании габитуса кристаллов играют сорбционные комплексы мономерных ионов с гелевыми фрагментами и формирующиеся при этом двойные электрические слои.

**Практическая ценность работы.** Созданные в работе неравновесные физико-математические модели гелеобразования возможно применить к широкому кругу гелевых систем. Они объясняют ряд явлений при формировании геля (периодическое изменение сорбционных характеристик и “эффективных” коэффициентов диффузии, а также образование и внутреннее строение структурных фрагментов геля), которые необходимо учитывать в методиках синтеза силикагеля и других сорбентов. Использование данных моделей и результатов проведённых экспериментов позволит получить модифицированные гелевые сорбенты, обладающие улучшен-

ными характеристиками как сорбционной ёмкости, так и селективности по отношению к ионам редкоземельных элементов. Объединение применённых в работе подходов создаёт предпосылки для создания единой теории сорбции - гелеобразования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на Международной научно-технической конференции "Перспективные химические технологии и материалы" (Пермь, ПГТУ, 25–30 мая 1997) и II Всероссийском научном молодёжном симпозиуме "Безопасность биосфера – 98" (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 1–3 декабря 1998).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей и 2 тезисов конференций.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, общих выводов и приложения. Работа содержит 160 страниц машинописного текста, включая 43 рисунка, 9 таблиц, список цитируемой литературы из 115 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении кратко излагаются предпосылки выбора темы диссертационной работы – исследования гелеобразования кремниевой кислоты с точки зрения неравновесных подходов. Здесь также обоснована актуальность представляемой работы и представлена научная новизна.

В первой главе приводится обзор литературных данных о представлениях современной колloidной химии относительно процесса гелеобразования. Рассматриваются взгляды различных научных школ на "золь-гель" переход для кремниевой кислоты и влияние на него различных физико-химических факторов. Гелевая структура, по мнению многих авторов, образуется при коагуляции золя (по классическому типу) и сшивке полимерных цепей с образованием ковалентных связей. При этом тиксотропные свойства геля чётко не объясняются. Указано, что работы по выращиванию кристаллов в среде силикагеля рассматривают его как инертную пористую среду, неизменную в процессе роста. При рассмотрении теорий диффузии ионов в гелевых средах обосновывается выбор диффузионных экспериментов как средства исследования внутригелевых процессов.

Особо отмечено, что ранее кольца Лизеганга рассматривались как единственное проявление периодичности явлений, происходящих в гелях. Поэтому рассмотрены различные классические теории их образования с математическим описанием. Многообразие взглядов свидетельствует о том, что причина появления периодичности осадков в геле более глубока, чем особенности диффузионного процесса. Она связана с "жизнью" самой гелевой структуры, её изменениями во времени. В связи с этим приведены также нетрадиционные волновая и неравновесная автоколебательная модели периодической кристаллизации в геле.

Показано, что гель необходимо рассматривать как открытую систему, далёкую от равновесия. Кольца Лизеганга, строение гелей – это следствия формирования устойчивых диссипативных структур. Эти структуры могут адекватно моделироваться

и описываться только при комплексном учёте внутргелевых процессов (вязкости, реакций, диффузии и др. явлений). Также в литературном обзоре приведены данные о применимости автоволновой гипотезы формирования структуры на примере гелей оксигидратов тяжёлых металлов.

**Во второй главе** представлены методики проведения экспериментов, выполненных в рамках диссертационной работы.

Выращивание кристаллов в среде геля кремниевой кислоты проводили методом “встречной диффузии”, аналогичным опубликованному ранее в литературе. Исходными реагентами для получения геля были метасиликат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и растворы кислот различных концентраций. Для приготовления гелеобразующих смесей предварительно профильтрованный и разбавленный дистиллированной водой до необходимой плотности раствор метасиликата натрия прибавляли по каплям к растворам кислот при непрерывном перемешивании до необходимого значения pH среды. Полученные смеси заливали в U-образные стеклянные трубы, закрывали корковыми пробками и выдерживали до “квазизатвердевания” геля. В колена U-образной трубы заливали необходимые реагирующие растворы определённых концентраций. Затем трубы выдерживали в темноте в течение определённого периода времени. Полученные кристаллы малорастворимых солей отмывали от геля с помощью небольших количеств (2...3 мл) дистиллированной воды и высушивали до воздушно-сухого состояния.

Проводилось изучение морфологии роста кристаллов сульфатов бария и стронция, а также оксалата лантана. Для доказательства определяющего влияния на габитус кристаллов процесса формообразования геля выращивание осуществляли при достаточно широком варьировании химических условий в гелевой среде. Использовали растворы соляной (полученный гель условно назван “хлоридным”), азотной (“нитратный” гель), хлорной (“перхлоратный” гель), уксусной (“ацетатный” гель) кислот и некоторые их смеси в разных соотношениях. Значения pH гелеобразующей смеси изменяли от -0,6 до 5, плотности исходного раствора метасиликата натрия от 1040 до 1130 кг/м<sup>3</sup>. Для диффузии применяли растворы нитратов и хлоридов бария, стронция и лантана, сульфатов натрия и калия, оксалата натрия необходимых концентраций. Полученные кристаллы идентифицировали и изучали с помощью оптического микроскопа, рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (длина волны излучения  $\lambda_{\text{Ка}} = 1,5418 \text{ \AA}$ , никелевый фильтр), растрового электронного микроскопа РЭМ-100.

Для определения временных зависимостей диффузионной проводимости гелей кремниевой кислоты применялась методика “движущейся границы”. Гелеобразующую смесь получали смешиванием растворов 7M азотной кислоты и метасиликата натрия плотностью от 1040 до 1090 кг/м<sup>3</sup>. В неё вводили индикатор ализариновый красный С до концентрации 0,0002M и доводили pH до величин 3,5; 4,0; 4,5. Эксперименты по диффузии проводили в изотермических условиях (29°C) в стеклянных трубках диаметром 1 см. Для этого через 35...40 часов (серия экспериментов α) или 205...210 часов (серия β) после приготовления смеси по-

верх застывшего геля заливали растворы нитратов РЗЭ (лантана, иттрия, празеодима, гадолиния и иттербия). Концентрация растворов, поддерживаемая постоянной на протяжении эксперимента, составляла 0,05М ( $c_0$ ). Через определённые интервалы времени замеряли расстояние от границы “раствор-гель” до границы перехода окраски индикатора с точностью 0,1 мм. Значения “эффективных” коэффициентов диффузии получали в две стадии. Сначала определяли концентрацию иона РЗЭ в границе перехода окраски ( $c_{tp}$ ) путём титрования индикатора нитратом РЗЭ при соответствующем гелевой среде значении ионной силы раствора. На втором этапе численно дифференцировали график зависимости квадрата указанного расстояния от времени и получали значения “эффективных” коэффициентов ( $D_{\text{eff}}$ ) из решения второго закона Фика:

$$D_{\text{eff}} = \frac{f'(t)}{4(\text{inverfc}(c_{tp}/c_0))^2} = \frac{f'(t)}{K_D} \quad (1),$$

где  $\text{inverfc}(x)$  – обратный интеграл Лапласа. Полученные зависимости “эффективных” коэффициентов диффузии от времени статистически приближали аппроксимирующей функцией, следующей из математического описания модели образования связей при формировании геля, данного в четвёртой главе диссертационной работы. Для полученных значений частот колебаний строили гистограммы распределения по величине в зависимости от условий эксперимента.

В третьей главе показано, что морфология выращиваемых в гелевой среде кристаллов малорастворимых солей главным образом определяется процессом формообразования геля и участием в нём кристаллообразующих и других присутствующих в геле веществ. Главную роль играет влияние сорбционных явлений и образования соответствующих двойных электрических слоев, как на полимерах кремниевой кислоты, так и на гранях растущего кристалла.

Выявлены следующие основные тенденции изменения морфологии кристаллов сульфатов бария и стронция в зависимости от условий выращивания:

а) наиболее совершенные и прозрачные кристаллы растут в сильнокислом геле ( $\text{pH} < 0$ ). Анализ таких кристаллов показывает наибольшую степень кристалличности и малое содержание примеси кремния;

б) в сильнокислом геле габитус сильно изменяется в присутствии разных анионов кислот, наблюдается развитие различных граней;

в) при повышении значения  $\text{pH}$  от 2 до 5 резко увеличивается относительное количество сферолитических и дендритных форм кристаллитов;

г) габитус кристаллов определяется текущими условиями роста и не зависит от истории геля, по крайней мере в использованных нами временных рамках.

Эти особенности можно обосновать закономерностями адсорбции примесей на развитой внутриворовой поверхности полимерной кремниевой кислоты и на гранях кристалла. Известно, что в любом протонном полизелектролите типа полимерных оксигидратов различных элементов при значении  $\text{pH}$  ниже изоэлектрической точки полимера на поверхности происходит образование льюїсовской кислоты (в силикагеле:  $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ ). Поэтому в порах преимущественно ад-

сорбируются анионы из раствора, а катионы образуют ионную атмосферу в межмицеллярном растворе. Происходит образование диполей из олигомеров гелеобразующего вещества, и их взаимодействие определяет направление процесса сорбции (полимеризации) – десорбции (пептизации). При более высоких значениях pH на поверхности геля формируется льюисово основание (в силикагеле:  $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  либо  $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ ). Такой переход от одной схемы кислотно-основного взаимодействия к другой для поликремниевой кислоты наблюдается в изоэлектрической точке при значении pH=1,78. Еще один важный момент предлагаемого механизма взаимодействия растущего кристалла со средой – образование на межфазной границе “кристалл-гель” двойного электрического слоя. При этом внешнюю по отношению к кристаллу обкладку образующегося ДЭС составляют ионы, сорбированные силикагелем, а внутреннюю – адсорбционный слой на кристалле. Обкладки могут быть разделены несколькими слоями гидратных оболочек ионов и молекул воды. Эти явления, как мы увидим далее, являются основой процессов формообразования геля.

В сильноислом геле из-за того, что сорбируемость различных анионов как на поликремниевой кислоте, так и на гранях растущего кристалла разная, морфология кристаллов должна изменяться. Действительно, в “нитратном” геле сорбционная активность нитрат-ионов мала, они будут находиться преимущественно в растворе. Кристалл будет экранирован от геля достаточно размытым слоем ДЭС. В случае роста в “хлоридном” и “перхлоратном” геле хорошо сорбирующиеся ионы хлорида и перхлората усиливают влияние ДЭС и уменьшают толщину жидкой прослойки между гранью кристалла и гелевой “стенкой”. Возрастает вероятность окклюзионного захвата кристаллом гелеобразующего вещества, но при этом рост грани более стабилен и равномерен.

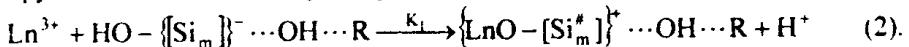
При значении pH выше изоэлектрической точки сорбционные комплексы образуются между поликремниевой кислотой и катионами бария и стронция. Эти ионы диффундируют к растущим граням преимущественно в виде такого комплекса. Поэтому существует большая вероятность как окклюзионного захвата геля кристаллом, так и образование большого числа кристаллических дефектов вследствие неравномерного роста. Чем выше значение pH, тем больше ионов связывается в более устойчивые комплексы и тем ниже совершенство кристаллов.

Такие представления позволяют рассматривать гель как “живущую” неравновесную систему, перестраивающую свою структуру в зависимости от текущих физико-химических условий. Так, при резком увеличении кислотности среды изменяются механизмы образования сорбционных комплексов и ДЭС. Структура геля постепенно переходит в новое метастабильное состояние путём перестройки гелеобразующих связей. Выращиваемый кристалл из-за высокой инерционности роста выступает индикатором этого процесса – габитус и совершенство кристаллов, выращенных при одинаковых условиях роста, но в гелях с разными условиями получения, были одинаковыми.

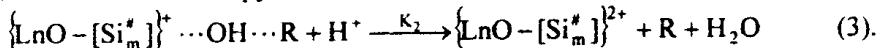
В четвёртой главе предложена реакционно-диффузационная модель ол-связывания олигомерных фрагментов при переходе “золь-гель”. Она основана на

представлениях об активных адсорбционных комплексах поликремниевой кислоты с мономерными ионами, через стадию образования которых проходит формирование геля. Предлагаемый вариант модели справедлив для значений pH среды выше изоэлектрической точки кислоты и является развитием автоволновой гипотезы гелеобразования.

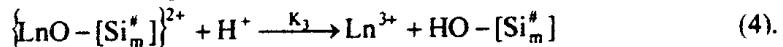
Рассмотрим в первом приближении одномерный (односвязный) вариант. Пусть  $[Si_m]$  – некоторый фрагмент ковалентного олигомера кремниевой кислоты находящийся на поверхности коллоидной частицы. Он имеет несколько концевых гидроксильных групп (часть из которых диссоциирована) и связан с матрицей (агрегатом) R ол-овой связью. Так как гидроксильная группа находится на поверхности “коллоидная частица–раствор”, в ней возможен обмен водорода на диффундирующий в межницеплярном растворе катион РЗЭ следующим образом:



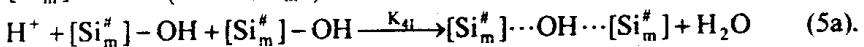
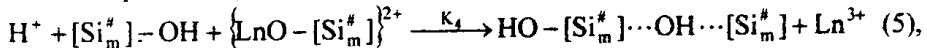
Фрагмент  $[Si_m]$  в адсорбционном комплексе с ионом РЗЭ становится активным, и ол-овая связь с матрицей – более подвижной. Так как среда имеет слабокислый характер, здесь возможна деструкция ол-овой связи с образованием воды:



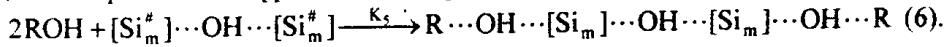
Образующийся комплекс приобретает большую подвижность относительно матрицы из-за разрыва связи в данном месте. Он дальше реагирует с ионом гидроксония, образуя фрагмент поликремниевой кислоты и высвобождая ион РЗЭ:



Этот фрагмент несколько более реакционноспособен (так как меньше по размеру и более подвижен), чем вступивший в реакцию (2) и вступает либо в реакцию с аналогичным фрагментом (что происходит в геле в отсутствие катиона РЗЭ), либо с комплексом из реакции (3):



Продукт этой реакции заново образует связь с матрицей, формируя более длинную цепь по сравнению с фрагментом из реакции (2):



Сравнивая исходное вещество и продукты реакции в цепи, можно сказать, что образование ол-овой связи может происходить и в отсутствие катиона РЗЭ. Это явление образования поперечной связи играет главную роль в процессе гелеобразования, где роль катионов РЗЭ выполняют: в сильнокислой среде – анионы, в нейтральной и щелочной среде – катионы, имеющиеся в гелеобразующем растворе. Представленная схема взаимодействий показывает необходимость присутствия в растворе соответствующих ионов, выступающих как катализаторы структурообразования гелей. Поэтому водный золь кремниевой кислоты в растворе с малой ионной силой достаточно стабилен.

Можно составить систему уравнений относительно концентраций мономерных ионов РЗЭ и гидроксония с соответствующими граничными условиями:

$$\begin{cases} \frac{\partial [\text{Ln}]}{\partial t} = -K_1[\text{Ln}] + (K_3 + K_4)[\text{H}] + D_{\text{Ln}} \frac{\partial^2 [\text{Ln}]}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial [\text{H}]}{\partial t} = K_1[\text{Ln}] - (K_2 + K_3 + K_4 + K_{41})[\text{H}] + D_{\text{H}} \frac{\partial^2 [\text{H}]}{\partial x^2}, \\ [\text{Ln}]_{|t>0} = [\text{Ln}]_t(x), [\text{H}]_{|t=0} = [\text{H}]_0(x), \\ [\text{Ln}]_{|t=0} = 0, [\text{Ln}]_{|t \rightarrow \infty, x \rightarrow \infty} \rightarrow [\text{Ln}]_0, [\text{H}]_{|t \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \end{cases} \quad (7).$$

Её решение примет вид:

$$\begin{cases} [\text{Ln}] = \left\{ A_0 \frac{\exp\left[-\frac{(x-x_1)^2}{4D_{\text{Ln}}t}\right]}{\sqrt{D_{\text{Ln}}t}} \cos\gamma t + B_0 \frac{\exp\left[-\frac{(x-x_2)^2}{4D_{\text{Ln}}t}\right]}{\sqrt{D_{\text{Ln}}t}} \sin\gamma t \right\} \exp\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2} t\right), \\ [\text{H}] = \left\{ C_0 \frac{\exp\left[-\frac{(x-x_3)^2}{4D_{\text{H}}t}\right]}{\sqrt{D_{\text{H}}t}} \cos\gamma t + E_0 \frac{\exp\left[-\frac{(x-x_4)^2}{4D_{\text{H}}t}\right]}{\sqrt{D_{\text{H}}t}} \sin\gamma t \right\} \exp\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2} t\right). \end{cases} \quad (8).$$

где  $A_0, B_0, C_0, E_0$  – некоторые константы, имеющие размерность концентрации;  $x$  – пространственная координата;  $x_1, x_2, x_3, x_4$  – координаты центров локальных областей, в которых процессы происходят синхронно;  $D_{\text{Ln}}, D_{\text{H}}$  – коэффициенты диффузии ионов РЗЭ и гидроксония соответственно в межмикеллярном растворе;  $\gamma$  – величина, связанная с частотой колебаний концентрации (является комбинацией констант скорости реакций);  $t$  – время диффузии;  $a_{11}$  и  $a_{22}$  – собственные значения системы уравнений.

При анализе этих уравнений видно, что концентрации будут изменяться периодически в зависимости от времени. Так как это концентрации свободных, не адсорбированных ионов, то периодически будет изменяться градиент концентраций и полученный экспериментально “эффективный” макроскопический коэффициент диффузии. Такое ритмическое изменение обусловлено не изменением скорости движения ионов, а периодическим связыванием части диффундирующих ионов в адсорбционный комплекс со структурными элементами силикагеля. Примем, что процессы структурирования и адсорбционного связывания идут синхронно во всём изучаемом объёме геля. Фиксируя концентрацию ионов РЗЭ, из уравнения (8) можно получить выражение для движения по гелю волны постоянной концентрации. Оно будет определять изменение во времени “эффективного”

коэффициента диффузии в реальном геле и являться параметрической функцией для аппроксимации экспериментальных данных:

$$D_{\text{диф}} = a + b \cdot \ln[b_1 \cdot \cos(b_2 \cdot t + b_3) + b_4 \cdot \sin(b_5 \cdot t + b_6)] + c_1 \cdot t + c_2 \cdot \ln(t) \quad (9)$$

Анализ экспериментов по диффузии ионов РЗЭ в формирующемся геле кремниевой кислоты выявил периодический характер диффузионной проводимости, а также фрактальный характер колебаний. Пример временной зависимости коэффициента диффузии и её статистического приближения уравнением (9) приводится на рис. 1.

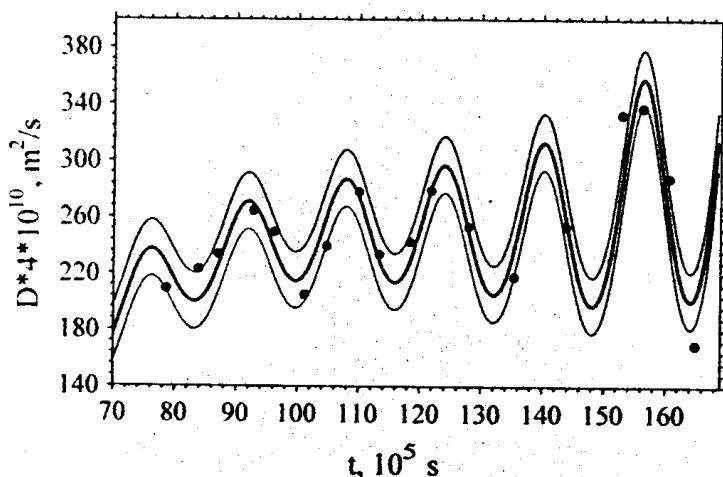
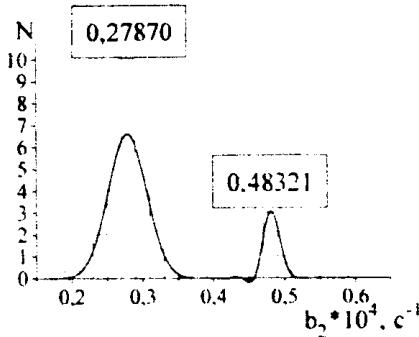


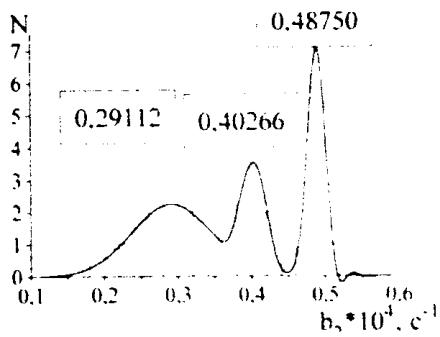
Рис. 1. Аппроксимация данных эксперимента β по диффузии  $\text{Gd}^{3+}$  в гель кремниевой кислоты при  $\text{pH} 4,0$  и плотности исходного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  1070  $\text{кг}/\text{м}^3$

Далее в работе подробно проанализированы параметры экспериментальных зависимостей диффузии и установлено соответствие физического смысла теоретических и экспериментальных параметров. В частности, параметр  $a$  характеризует коэффициент диффузии для такого состояния геля, когда ассоциаты, колебания свойств которых описываются функциями типа (9), находятся в "квазиравновесии". Параметры  $c_1$  и  $c_2$  могут иметь разные знаки в зависимости от доминирования разных процессов. Эти знаки характеризуют структурирование-разрушение структур в определённый момент времени. Первый параметр относится к кинетическому структурированию, образованию химических связей – молекулярное структурирование. Второй описывает образование межцепных нехимических связей (диффузионный член, описывающий сближение полимерных цепочек) – надмолекулярное структурирование.

С ростом  $\text{pH}$  гелевой среды наблюдается небольшой сдвиг частот колебаний  $b_2$  и  $b_5$  в сторону увеличения. Это вызвано увеличением диссоциации гелевых фрагментов, вступающих в реакцию (2) и ростом константы  $K_1$ , а также связанной



а)



б)

Рис. 2. Гистограммы распределения частоты колебаний  $D_{\text{диф}}$  для всех экспериментов по диффундирующими ионам: а) лантан (III); б) иттрий (III)

с этим повышенной прочностью адсорбционных комплексов. При этом наблюдается падение амплитуды первого колебания из-за уменьшения концентрации ионов гидроксония. Изменение характерных частот колебаний коэффициента диффузии по отношению к типу диффундирующих ионов (рис. 2) мы связываем главным образом с характеристиками образования адсорбционных комплексов. Ранее установлено, что сорбция ионов на собственном оксигидрате увеличивается в ряду La–Y–Gd. Логично предположить, что из-за аналогичного механизма сорбции этот ряд не изменится для силикагелей. Более прочные сорбционные комплексы вызывают увеличение константы  $K_1$ , а следовательно, и частоты колебаний. Эксперименты показали, что при диффузии наименее сорбирующегося лантана колебания его концентрации проходили с наименьшей частотой, иттрия и празеодима – с наибольшей.

В пятой главе рассматривается комплексная методология описания внутригелевых процессов по отношению к макромолекулярным частицам. Из всего объёма геля выделяется некоторая малая область, называемая гелевым атTRACTором и обладающая следующими характеристиками: а) все процессы в ней проходят независимо от процессов внутри других подобных областей; б) уравнения, соответствующие модели атTRACTора, решаемы внутри этой области; в) атTRACTор является открытой системой и взаимодействует с окружающей средой путём обмена веществом; г) внутри атTRACTора локализованы все нелинейности и неоднородности. В модели атTRACTора определяются количественные характеристики образования двойных электрических слоёв на поверхности частиц золя и локальных неоднородностях концентрации гелеобразующего вещества.

В рассматриваемой области одновременно происходит несколько разных процессов. Идея метода состоит в том, чтобы, опираясь на нестрогое (приближенное) физико-химическое решение и, разрывая связь между явлениями, проанализировать, как и за что отвечает каждый из происходящих в данной области про-

цессов. После этого, проделав качественный анализ происходящего, можно приступить к количественному анализу и выяснить более точное взаимоотношение разных по сути физико-химических явлений.

Макромолекулы поликремниевой кислоты представляют собой частицы, способные к поляризации и дипольным взаимодействиям. Они также способны диффундировать в межмицеллярном растворе, вступать в реакции связывания-пептизации, при их взаимодействии возникает вязкое трение. Поэтому мы можем записать систему уравнений на основе уравнения Власова, описывающую их поведение в геле:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}, \vec{\nabla}) \vec{v} = \frac{1}{m} (\vec{p}_1, \vec{\nabla}) \vec{E} + v \text{grad} \Delta V, \\ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u}, \vec{\nabla}) \vec{u} = \frac{1}{m} (\vec{p}_2, \vec{\nabla}) \vec{E} + v \text{grad} \Delta U, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{v}\rho) = D_1 \Delta \rho + \alpha_1 \rho + \beta_1 n, \\ \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(\vec{u}n) = D_2 \Delta n + \alpha_2 \rho + \beta_2 n. \end{array} \right. \quad (10),$$

где  $\vec{v}$ ,  $\vec{u}$  – скорости частиц;  $\vec{p}_1$ ,  $\vec{p}_2$  – дипольные моменты;  $\Delta V$ ,  $\Delta U$  – потенциалы поля скоростей частиц;  $\rho$ ,  $n$  – концентрации частиц;  $D_1$ ,  $D_2$  – коэффициенты диффузии;  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  – константы скоростей реакций частиц в фазах геля и межмицеллярной жидкости соответственно;  $m$  – средняя масса частиц;  $\vec{E}$  – электрическое поле в атTRACTоре, вызывающее поляризацию частиц;  $v$  – вязкость среды. Отметим, что система (10) содержит в себе все три подхода, о которых упоминали выше. Так, уравнения диффузии и химических реакций получатся, если мы положим равным нулю гидродинамические скорости и пренебрежём электрическим полем. Если же мы опустим диффузию и реакции (считая, например, что вклад, даваемый реакциями, невелик), мы получим обычные гидродинамические уравнения с кинематической вязкостью. Пренебрегая собственно гидродинамикой, и химическими реакциями, можно получить математические соотношения для дипольных моментов и электрических полей.

С помощью такого подхода можно охарактеризовать различные явления, происходящие при гелеобразовании. Так, для решения вопроса об ориентации диполей можно пренебречь процессами, зависящими от времени (вязкостью и брутто-неоднородностью системы), оставляя выражение для поляризации. В полярных координатах решение системы (10) приобретает вид

$$\frac{dp}{d\phi} = \frac{v_{\rho 0}}{\frac{1}{m} P_\rho^2 + f p + v_{\phi 0}}, \quad \phi = \xi \rho + \zeta \rho^2 \quad (11).$$

Здесь  $v_\rho = dp/dt$ ,  $v_\phi = d\phi/dt$  ( $t$  – время),  $P_\rho$  – радиальная поляризация,  $f$  – постоянная интегрирования,  $\xi$ ,  $\zeta$  – константы. Последнее выражение получено в предположении,

что радиальная поляризация постоянна. Таким образом, диполи будут располагаться вдоль линий, подобных спиралям Архимеда. Можно получить целый набор таких линий, которые являются своеобразными границами областей-аттракторов. Между этими линиями будет происходить следующее. Спиральные линии должны удлиняться со временем и спираль будет разрастаться. В промежуточной области осуществляются химические реакции, описанные в четвёртой главе (можно выделить область между каждой парой спиральных линий, где именно химические реакции будут определяющими). Заметим, что в ходе этих реакций гель пептизируется в межмицеллярный коллоидный раствор и мигрирует из межрукавного пространства в сторону меньшего градиента концентрации. То есть по рукаву будет перемещаться своеобразная волна плотности межмицеллярной жидкости. Реакция пептизации геля в какой-то момент практически прекращается. Из внешней среды во фронт волны поступает золевый раствор. Гидроксокомплексные макромолекулы геля вступают в реакции полимеризации, формируя продолжающиеся далее стенки аттрактора и связывая свободные мономерные частицы. Названные явления, наряду с химическими реакциями, определяют миграцию гидроксокомплексных фрагментов геля или золевых частиц во времени. Поэтому следует ожидать некий периодический характер изменения скорости транспорта гелевых фрагментов в самой полимерной матрице, например, при измерении "эффективных" коэффициентов диффузии.

Можно рассмотреть механизм взаимодействия пары аттракторов. По-видимому, если стенка аттрактора достаточно прочная, то фронт волны может и остановиться. Если же во фронте волны накоплено слишком много межмицеллярной жидкости, то эта волна разрушит стенку аттрактора, пептизировав или растворив его. То есть дальше рукав будет строиться уже за счёт гелевого материала другого аттрактора. Таким образом, аттракторы начнут поглощать друг друга, и останется тот из них, у кого стенки более прочные, то есть имеют большую энергию связи.

Размеры аттракторов должны иметь дискретные величины. Это доказано путём рассмотрения вязкостных характеристик геля в системе уравнений (10). Здесь мы пренебрегаем поляризацией, считая, что она ответственна за внутреннюю структуру аттрактора. В результате решения системы получаем выражение

$$\frac{\partial \Psi_{nm}}{\partial t} = \frac{v}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi_{nm}}{\partial r} \right) - \frac{n(n+1)}{r^2} \Psi_{nm} + \frac{A}{r} \Psi_{nm} \quad (12).$$

имеющее дискретные решения относительно радиуса аттрактора  $r$  ( $A/r$  – потенциал скорости роста). Здесь  $\Psi = \exp(-V/v)$ .

Итак, диффузия и реакции полимеризации позволяют запустить механизм формирования аттрактора и закладывают в него информацию о критическом радиусе роста. Диполи и их взаимодействие обеспечивают "жёсткие стенки", которые не дают аттрактору развалиться под растворяющим или пептизирующим воздействием внешней среды. Кинематическая вязкость, соглашаясь с начальными условиями, ограничивает рост аттрактора, опираясь на стартовые условия появле-

ния атTRACTора. Первоначально введённый как математическая абстракция гелевый атTRACTор приобретает физический смысл. Под ним мы можем подразумевать наблюдаемую область геля, имеющую "стенку" – линию повышенной концентрации гелеобразователя в виде спирали, конечные дискретные размеры и взаимодействующую с соседними атTRACTорами с их поглощением и формированием квазикристаллической структуры. Такая структура наблюдалась ранее в геле оксигидрата циркония.

В шестой главе делается попытка связать колебательные явления образования-разрушения адсорбционных комплексов мономерных ионов с процессами формирования и свойствами атTRACTора как изменяющейся во времени, пульсирующей, фракталоподобной структурной единицей гелевой структуры. Также приводятся экспериментальные доказательства неравновесной модели гелеобразования.

Олигомеры и мономерные частицы взаимодействуют с фазой геля (относительно неподвижными фрагментами гелеобразующего вещества), образуя некоторые упорядоченные структуры с повышенной концентрацией относительно окружающего раствора. Такие структуры назовём "стенками" атTRACTора. Накопление вещества в них может происходить до некоторого предела, когда будут преобладать реакции пептизации и разрушения "стенки". Для описания направления потока вещества между фазами геля и раствора вводится оператор Лизеганга. Допустим, что накопление макромолекулярных фрагментов происходит, начиная с некоторой критической концентрации гелеобразующего полимера  $U_{krit}$ . Далее, концентрация макромолекул в данной критической области не может быть более некоторого значения  $U_{max}$ . Если концентрация частиц превышает это возможное значение, то структура становится неустойчивой и начинает самопроизвольно разрушаться до концентрации  $U_{min}$ . Для описания этого явления используем следующий оператор (в упрощённой форме):  $L[u] = +u$ , если концентрация в данной точке больше  $U_{krit}$ , и  $L[u] = -u$  когда концентрация превышает некоторое максимальное значение. Отметим, что в этом случае разрушение будет идти до того момента, пока  $U$  не достигнет  $U_{min}$ . После этого знак у оператора Лизеганга вновь сменится, (если только критическое значение концентрации  $U_{krit}$  не будет больше  $U_{min}$  – в этом случае рост не начнётся) и вновь произойдет возрастание концентрации. И так далее. С учётом нового оператора мы можем записать следующую систему уравнений для описания взаимодействия пары различных компонентов геля (например, гидратированных ионов и олигомерных фрагментов, находящихся в растворе):

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D_1 \Delta u + R_1[u, v] + L[u]u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = D_2 \Delta v + R_2[u, v] + L[v]v. \end{cases} \quad (13).$$

Здесь мы используем следующие обозначения:  $u, v$  – концентрации гидратированных ионов, участвующих в гелеобразовании и подвижных гелевых фрагментов;  $D_1, D_2$  – коэффициенты диффузии гидратированных ионов и фрагментов геля;  $L[u], L[v]$  – соответствующие операторы Лизеганга;  $R_1[u, v], R_2[u, v]$  – опера-

торы, характеризующие взаимодействие матрицеобразующих или адсорбированных ионов и фрагментов гелевого полимера (величина, отвечающая за описание химических реакций). Следует отметить, что оператор Лизеганга применяется либо для всего объёма геля (глобальный), либо для некоторой выделенной области, например, гелевого атTRACTора (локальный).

Возможно получить простейшее решение уравнения диффузии с глобальным оператором Лизеганга. Для этого мы будем считать, что знак у оператора зависит от величины наибольшего значения концентрации гидратированных ионов во всей области моделирования, а не от значения этой величины в какой-либо точке. При этом знак меняется одновременно во всех точках области, вне зависимости от того, достигла ли концентрация в данной точке наибольшего (наименьшего) значения. В этом предположении можно построить точное решение, например, одномерной задачи о концентрационных волнах мономерных ионов, распространяющихся в стороны от точки  $x = 0$ :

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D_1 \Delta u + L_{\text{Glob}}[u]u, \\ u|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \\ u|_{t=0} = \delta(x). \end{cases} \quad (14),$$

где  $L_{\text{Glob}}[u]$  – глобальный оператор Лизеганга,  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака. Так как глобальный оператор зависит только от времени, то решение будет иметь такой вид:  $u = \frac{1}{\sqrt{2\pi t D}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt} + \int_0^t L_{\text{Glob}}[u](\tau)d\tau\right)$ .

Решение системы уравнений с учётом химических реакций и локального оператора Лизеганга

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D_1 \Delta u + \alpha_1 u + L[u]u, \\ u|_{r=R} = \Lambda \left[ \frac{\partial v}{\partial r} \Big|_{r=R}, \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=R} \right] \end{cases} \quad (15),$$

где  $\Lambda$  – оператор постановки условий решения, может быть записано для ограниченной области в виде суммы гармоник:

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-\left(\frac{Dn^2 t}{l^2} - \int_0^t L[u](\tau)d\tau\right)\right) \sin\left(\frac{\pi n x}{l}\right) \quad (16),$$

где  $l$  – длина области. Таким образом, с помощью введения оператора Лизеганга мы получаем периодическое решение для пространственно-временного распределения концентрации как мономерных ионов, так и подвижных фрагментов геля. Применяя оператор к явлению поляризации и ориентации диполей макромолекул, возможно описание структуры гелевого атTRACTора и её изменения во времени.

Анализ параметров экспериментальных зависимостей диффузии ионов РЗЭ в гелях кремниевой кислоты выявил дискретный характер частоты колебаний коэффициентов диффузии (рис. 3). Это явление связано с показанным теоретически дискретным радиусом гелевого атTRACTора. Скорость накопления критической концен-

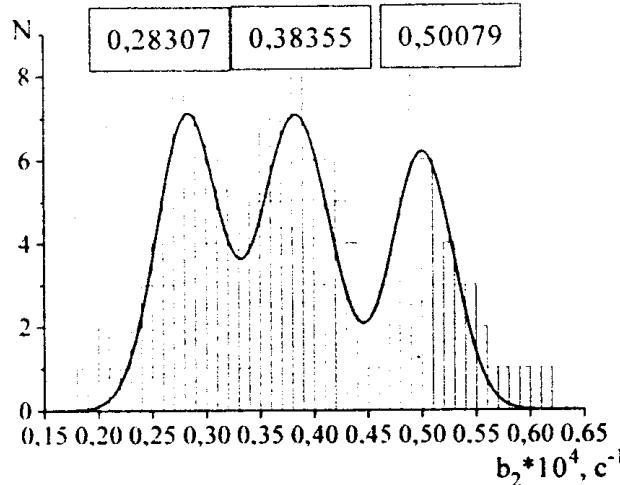


Рис. 3. Гистограмма распределения частоты колебаний  $D_{\text{эфф}}$  для всех диффузионных экспериментов

трации гелевых фрагментов, которая зависит от скорости диффузии, определяется размерами атTRACTора. То есть в атTRACTоре большего радиуса должно накопиться большее количество вещества, необходимое для изменения знака оператора Лизеганга. Поэтому каждому радиусу атTRACTора можно присвоить конкретную частоту изменения направления потока ионов и гелевых фрагментов “межмицеллярный раствор – адсорбционный комплекс (или ДЭС на стенке атTRACTора)”. Радиус атTRACTоров слабо зависит от диффундирующих ионов (изменяется лишь вероятность образования атTRACTора определённого размера) и определяется свойствами поляризации фрагментов поликремниевой кислоты и критическими концентрациями, необходимыми для образования-разрушения ДЭС. В начале формирования геля, при неустановившемся процессе взаимодействия атTRACTоров, спектр частот достаточно нечёткий (рис. 4). В процессе старения устанавливается квазистационарный режим существования атTRACTоров с дискретными радиусами по всему объёму геля, поэтому частота колебаний диффузии приобретает большую дискретность.

Разные диффундирующие ионы будут изменять константы скорости реакций (2)–(6), а также собственную скорость движения по межмицеллярной жидкости, поэтому наблюдаются небольшие отклонения частоты от дискретного значения. Также логично отсутствие зависимости колебаний от плотности геля, так как размеры атTRACTоров не определяются объёмной концентрацией геля, а только локальными свойствами вязкости вблизи стенки атTRACTора. Фрактальность наблю-

даемой картины будет определяться образованием в течение достаточно большого времени квазикристаллических областей в геле, которые можно рассматривать как один "макроаттрактор". Для него будут выполняться все закономерности модели аттрактора, только частоты колебаний будут на несколько порядков меньше, что также показано обработкой экспериментальных диффузионных зависимостей.

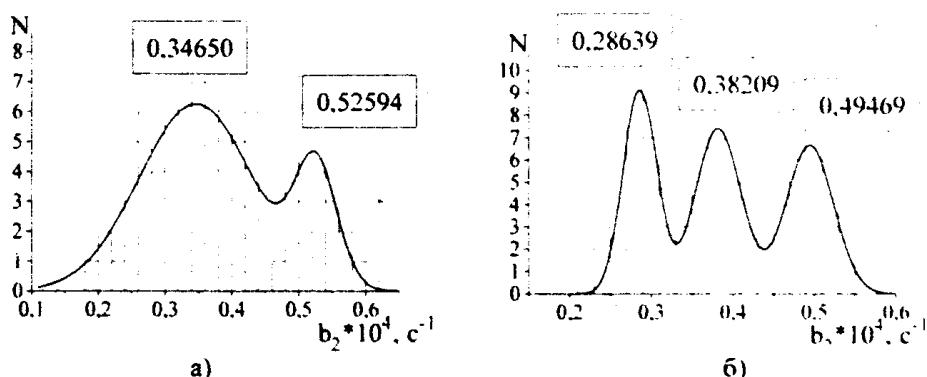


Рис. 4. Гистограммы распределения частоты колебаний  $D_{\phi\phi}^{\text{eff}}$  по экспериментам  $\alpha$  (а) и  $\beta$  (б) для всех условий диффузии

Рост кристаллов также выступает индикатором процессов гелеобразования. Большую роль в формировании габитуса кристалла играет соотношение концентраций образующих кристалл ионов в окружающем растворе. Нами показано, что при определённом pH в гелях кремниевой кислоты скорость доставки одного из кристаллообразующих ионов будет меняться периодическим образом, поэтому указанное соотношение также варьируется со временем. Кристалл реагирует на это двояко: либо изменением скорости роста граней (а в связи с этим количества дислокаций и окклюзии геля), либо периодическим появлением вторичных зародышей на растущих гранях (как правило, для менее растворимых веществ). Морфологически это означает появление оптической полосатости и чередование прозрачных и мутных полосок внутри выросшего кристалла, если время роста соответствующих граней одного порядка с периодами колебаний концентрации. Второй случай приводит к формированию дендритов, фракталоподобных структур или сферолитических форм. Не случайно подавляющее большинство данных о сферолитах, как природных, так и экспериментально полученных, относится к формированию их в геле.

Далёкий от равновесия гель представляет собой неоднородную среду, в которой формируются аттракторы, то есть круговые или спиральные структуры с достаточно жёсткими и устойчивыми стенками. Зародыш кристалла, образующийся по гетерогенному механизму, может возникнуть на стенке аттрактора более вероятно, чем в межрукавном пространстве, в растворе. Здесь неоднородность концентрации по крайней мере одного из кристаллообразующих ионов выше. Там, где механизмы разработанной модели относительно слабо проявляют себя (значе-

ния pH 1...2,5, вокруг изоэлектрической точки), кристаллы способны образовать вокруг себя жидкую прослойку и слабо взаимодействуют с гелем. При более высоком pH преобладают периодические процессы связывания ионов, а наиболее энергетически выгодное направление роста грани – вдоль стенок, в межрукавном пространстве. С этим связана закрутка кристаллического агрегата по определённому радиусу. Также при определённых условиях (малая концентрация реагента и колебания концентрации кристаллобразующих веществ с достаточно малой частотой и большой амплитудой) можно наблюдать рост дендритов по ветвям макроскопических спиралей-аттракторов. Такая картина наблюдается при росте кристаллов оксалата лантана.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе представлений об адсорбционных комплексах мономерных ионов и активных фрагментов поликремниевой кислоты в работе создана реакционно-диффузионная модель формообразования гелей кремниевой кислоты и соответствующее ей математическое описание. Анализ составленной системы уравнений приводит к колебательному решению относительно концентрации участвующих в реакциях гелеобразования ионов. Преобразование решения показывает, что “эффективный”, измеряемый в эксперименте коэффициент диффузии ионов должен иметь периодический характер.

2. Из предложенной методологии рассмотрения процессов структурирования в некотором гелевом аттракторе, основанной на объединении гидродинамического и реакционно-диффузионного подхода с учётом поляризации гелевых фрагментов, следует, что при возникновении флуктуации концентрации гелеобразующего вещества формируется устойчивый пик этой концентрации (пик Лизеганга), ориентирующий диполи (гелевые фрагменты) определённым образом, образуя стенку аттрактора. Доказаны подвижность в пространстве этой волны плотности гелеобразующего вещества и расположение активных гелевых фрагментов в форме спирали Архимеда. Результирующий гель состоит из совокупности аттракторов, взаимодействующих между собой. Эта структура имеет фрактальный характер.

3. В математические уравнения, соответствующие физико-химической модели гелеобразования, впервые введён оператор Лизеганга, позволяющий упростить описание потоков вещества в гелевом аттракторе, а также вектора поляризации гелевых фрагментов при образовании двойных электрических слоёв на активных гелевых матрицах. Анализ модели с данным оператором позволяет обосновать периодическое пространственное распределение концентрации вещества в гелевой системе и считать возникновение колец Лизеганга атрибутом процесса формообразования геля.

4. Экспериментально установлено, что диффузионная проводимость гелей имеет периодический колебательный характер во времени. Сложность результирующей картины колебаний определяется как фрактальностью системы аттракторов, так и наличием двух факторов влияния на диффузию. Эти факторы – перио-

дическое связывание части диффундирующих ионов в адсорбционные комплексы, а также квазиконвективное движение межмицеллярного раствора внутри атTRACTоров. Параметры колебаний "эффективных" коэффициентов диффузии мономерных ионов редкоземельных элементов определяются адсорбционным сродством диффундирующего иона к активной поликремниевой кислоте. Экспериментальные диффузионные зависимости адекватно описываются решением математических уравнений реакционно-диффузионной модели гелеобразования. Анализ частот указанных колебаний указывает на относительную независимость процесса структурирования геля от типа мономерных ионов, присутствующих в гелевой среде.

5. При рассмотрении параметров экспериментальных диффузионных зависимостей показано, что измеряемые частоты колебаний "эффективных" коэффициентов диффузии имеют дискретный характер, мало зависящий от диффундирующего иона и условий диффузии. Это обосновывается дискретным характером развития гелевых атTRACTоров, каждый из которых должен иметь свою характеристическую частоту процесса "сорбция-пептизация ионов и гелевых фрагментов". Она связана со значениями критических концентраций гелеобразующего вещества, определяющими направление этого процесса и жестко зависит от размеров атTRACTора. С течением времени явление поглощения "слабых" атTRACTоров "сильными" приводит к унификации размеров атTRACTоров с преобладанием того или иного образца в зависимости от начальных условий эксперимента. Это показано экспериментально на примере более дискретного распределения частот колебаний "эффективных" коэффициентов диффузии в геле с большим временем его жизни.

6. На основе изучения морфологии выросших в геле кристаллов сульфатов бария и стронция установлено, что главной причиной изменения габитуса кристаллов являются адсорбционные процессы и образование двойных электрических слоёв на поверхности полимерных частиц кремниевой кислоты и кристаллов при формообразовании геля. Поэтому габитус растущих в геле кристаллов мало растворимых веществ может выступать как индикатор периодических процессов структурирования геля. Кристаллы при этом может приобретать следующие морфологические формы: "фракталоподобные" дендриты, сферолиты, агрегаты в форме спиралей. Качественно показана обратная зависимость морфологического совершенства выросших кристаллов от степени участия кристаллообразующих ионов в процессе структурообразования геля кремниевой кислоты.

#### Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В. Кристаллизация оксалатов РЗЭ в геле кремниевой кислоты как индикатор структурирования геля // Перспективные химические технологии и материалы: Международная научно-техническая конференция 25–30 мая 1997: Тезисы докладов. – Пермь, ПГТУ. – 1997. – С.155.

2. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В. Периодическое изменение коэффициентов диффузии ионов РЗЭ в процессе структурирования геля силиката натрия // Безопасность биосферы-98: Второй всероссийский научный молодёжный симпозиум 1–3 декабря 1998: Тезисы докладов. – Екатеринбург, УГТУ-УПИ. – 1998. – С. 192.
3. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчайко С.В. Расчет диффузионных потоков в гелевых системах // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 1999. – №1. – С. 73–79.
4. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Зайцев А.И., Небылицын Б.Д. Рост кристаллов BaSO<sub>4</sub> в геле кремниевой кислоты // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 1999. – №1. – С. 80–86.
5. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчайко С.В. Эффект периодической диффузионной проводимости в геле кремниевой кислоты // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 1999. – №2. – С. 70–76.
6. Matveychuk Yury, Sucharev Yu.I., Paramonov O.L., Nebylitsyn B.D. Growth of SrSO<sub>4</sub> crystals in silica gel media //The Chemistry Preprint Server: inorgchem/0008004, 2000. – August 21. <http://preprint.chemweb.com/inorgchem/0008004>.
7. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В. Методология анализа процессов, происходящих в полимерных оксигидратных гелях // Хим. физ. и мезоскопия. – 2000. – Т.2. – №1. – С.38–51.
8. Sucharev Yu., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. The analysis of the structuring processes in polymer oxyhydrate gels // The Chemistry Preprint Server: physchem/0010007, 2000. – October 27. <http://preprint.chemweb.com/physchem/0010007>.
9. Sucharev Yu., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. Liesegang operator. Liesegang rings as the common gross-property of oxyhydrate gel polymer system // The Chemistry Preprint Server: physchem/0110021, 2001. – October 28. <http://preprint.chemweb.com/physchem/0110021>.
10. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Потёмкин В.А. Параметры диффузии ионов редкоземельных элементов в геле кремниевой кислоты как отражение процессов структурирования геля // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 2001. – №4. – С.47–52.