

02.00.04  
А 724

На правах рукописи

Антоненко Ирина Владимировна

**ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ  
ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

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



Челябинск - 1999

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

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор *В.П. Балыкин*;

кандидат химических наук,  
профессор *А.В. Жегин*.

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

Защита состоится " " 1999 года, в 14 ч, на заседании диссертационного совета Д 053.13.03 при Южно-Уральском государственном университете.

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

Автореферат разослан " " 1999 г

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

Б.Р. Гельчинский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Оксигидратные сорбенты привлекают внимание простотой синтеза и высокими сорбционными характеристиками. Ионообменная емкость некоторых неорганических сорбентов приближается к емкости органических катионитов. Однако применение оксигидратных сорбентов ограничено низкой воспроизводимостью их сорбционных характеристик и изменением их в процессе старения. Причина этого, видимо, заключается в тех деструкционно-полимеризационных явлениях, которые развиваются в сорбенте при его синтезе, сушке и грануляции.

Аморфные оксигидраты циркония, получаемые в результате синтеза, часто интерпретируются как неорганические полимерные соединения. Они более разнообразны по составу и свойствам, чем кристаллические сорбенты и, вероятно, могут образовывать жидкокристаллические тепловые фазы. Все это предопределяет большое различие свойств аморфных оксигидратов, в том числе реологических. Но если исследование сорбционных характеристик как аморфных, так и кристаллических оксигидратных сорбентов посвящено множество работ, то реологические свойства оксигидрата циркония практически не изучены, хотя такие исследования способны дать информацию о формировании оксигидратных матриц.

Целью работы является исследование малоизученных областей физической химии циркония (оксигидрата циркония (ОГЦ)), для чего необходимо:

1. Исследовать реологические свойства гелей оксигидрата циркония (ГОГЦ) при меняющихся условиях синтеза (температура, концентрация матрицеобразующего элемента, сдвиговое напряжение).
2. Исследовать влияние реологических свойств на процессы дегидратации и кристаллизации ОГЦ и рассмотреть эволюцию полимерной оксигидратной матрицы.
3. Изучить особенности механизма полимеризации ГОГЦ.
4. Исследовать надмолекулярную структуру ГОГЦ методами математического моделирования.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- Исследованы реологические свойства ГОГЦ различной концентрации при температурах 283...323 К. Показан колебательный, воспроизводимый характер изменения скорости сдвига ГОГЦ при увеличении сдвиговых напряжений.
- На основании развитых представлений о полимерной природе ГОГЦ рассчитана энергия связи полимерных фрагментов. Предложен механизм формирования надмолекулярной структуры ГОГЦ, основанный на представлениях об автоволновых процессах самоорганизации.
- Изучена микроструктура ГОГЦ. В надмолекулярной структуре геля обнаружено присутствие круговых концентрационных образований, или пейсмекеров, размеры (диаметр) которых меняются дискретно и практически не зависят от условий синтеза.
- Исследованы особенности термических превращений образцов ОГЦ и их зависимость от параметров синтеза. Показан колебательный характер изменения термогравиметрических характеристик. Установлена корреляция между изменением термогравиметрических характеристик и формированием пейсмекеров при полимеризации ГОГЦ.
- Изучены сорбционные свойства образцов ОГЦ, соответствующих максимумам и минимумам полной реологической кривой ГОГЦ, отличающихся па-

бяз.	Южно-Уральский гос. университет
экз.	НАУЧНАЯ

раметрами синтеза. Показано, что в системах "оксигидрат циркония — сорбат" протекают процессы сорбцииmono- и полигидроксокомплексов ионов гадолиния образцами ОГЦ. Рассмотрен колебательный механизм сорбционных процессов, протекающих при взаимодействии ОГЦ с сорбатом

Практическая и научная ценность работы. Разработана автоволновая гипотеза полимеризации оксигидратных гелей далеких от равновесия, объясняющая периодический характер изменения реологических свойств. Обнаружены круговые концентрационные образования (или пейсмекеры), образование которых обусловлено неоднородностью активной возбудимой гелевой среды. Предложена феноменологическая "гидродинамическая" модель формирования пейсмекеров, позволяющая получить аналитически строгое уравнение типа Шредингера, которое справедливо для описания рассматриваемой макромолекулярной коллоидно-химической системы.

Накопленный экспериментальный материал дает возможность описать процессы полимеризации, протекающие при формировании ГОГЦ, а также их влияние на свойства, определяемые структурой гелей (например, термогравиметрические и сорбционные). Это позволяет создать технологию синтеза оксигидратных сорбентов с заданными свойствами.

Публикации и аттестация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях и 3 тезисах докладов. Материалы доложены и обсуждены на следующих конференциях: региональной научно-практической конференции "Экологические проблемы уральского региона и здоровье человека", Челябинск, 1994; Международной научно-технической конференции "Перспективные химические технологии и материалы", Пермь, 1997; Всероссийском научном молодежном симпозиуме "Безопасность биосфера — 97", Екатеринбург, 1997.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка использованных источников из 162 наименований, содержит 170 страниц общего текста, включая 56 рисунков и 17 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе представлен обзор литературных сведений об ОГЦ. В ней, в частности, приведены данные, подтверждающие полимерную природу водосодержащих соединений циркония и рассмотрены существующие модели полимеризации оксигидратов. Делается вывод, что у исследователей нет единого мнения о составе и строении ОГЦ, а существующие модели полимеризации не способны адекватно описать низкую воспроизводимость сорбционных свойств оксигидратов тяжелых металлов. Далее рассмотрены представления об образовании периодических коллоидных структур и о возможности существования жидкокристаллического мезофазоподобного состояния у полимерных оксигидратных матриц. Поскольку оксигидратные материалы содержат большое количество влаги, в обзоре рассмотрены мнения различных авторов о природе связанный воды. Так как для объяснения процессов полимеризации, протекающих в оксигидратных гелях, используются представления об автоволновом механизме структурирования, в литературном обзоре рассмотрены основные положения об автоволновых процессах в самоорганизующихся системах. Учитывая вышеизложенное, делается вывод о том, что интересную информацию о структуре полимерного материала можно получить в результате исследования реологических

свойств; в связи с чем приведены данные об исследовании некоторых соединений циркония. В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов. Синтез ГОГЦ проводили осаждением 10 %-ным раствором аммиака из раствора оксихлорида циркония. Для исследования реологических свойств применялись свежеприготовленные гели переменной концентрации 65.77 (1), 71.25 (2), 108.82 (3), 119.7 (4), 131.54 (5), 142.5 (6), 150.88 (7) ммоль/л (В круглых скобках указаны номера серий образцов). Содержание циркония в геле определяли весовым методом. Гели синтезировали в термостате при температурах  $283 \pm 0.5$ ,  $293 \pm 0.5$ ,  $303 \pm 0.5$ ,  $313 \pm 0.5$ ,  $323 \pm 0.5$  К. их вискозиметрические свойства изучали при тех же температурах.

Реологические исследования выполняли на ротационном вискозиметре "Reotest-2" в системе коаксиальных цилиндров. В ходе эксперимента был снят ряд кривых зависимости сдвигового напряжения от времени  $\tau = f(t)$ , при скоростях сдвига  $y = \text{const}$ . Время реологических измерений 2 часа.

Вискозиметрические исследования ГОГЦ позволили получить их полные реологические кривые при различной температуре. Полные реологические кривые (ПРК) представляют собой графики зависимости скорости сдвига ( $y$ ) от напряжения ( $\tau$ ) сдвига. На рис. 1 показана поверхность ПРК для образцов гелей

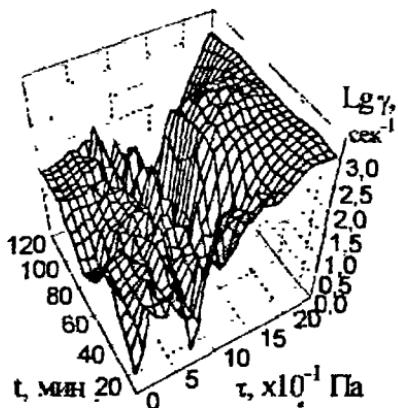


Рис. 1. Полная реологическая кривая (ПРК) образцов серии I (65,8 ммоль/л), полученных при  $T_{\text{исп}}=283$  К

Все дальнейшие исследования проводились на образцах соответствующих максимумам и минимумам ПРК, время измерений 1 ч. После реологических исследований из образца отбиралась проба для микроскопических исследований, а сам образец промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния в течение месяца. Микроскопические исследования проводились на поляризационном микроскопе МИН-8 при увеличении  $\times 150$ .

Оксигидраты циркония, полученные при реологических исследованиях, были изучены методом термогравиметрии, совмещенным с дифференциальным термическим анализом Кривые DTA и потери массы TG усреднялись для навесок ОГЦ. Для различных температурных интервалов, при которых наблюдались эндотермические эффекты на кривых DTA и соответствующие им потери массы

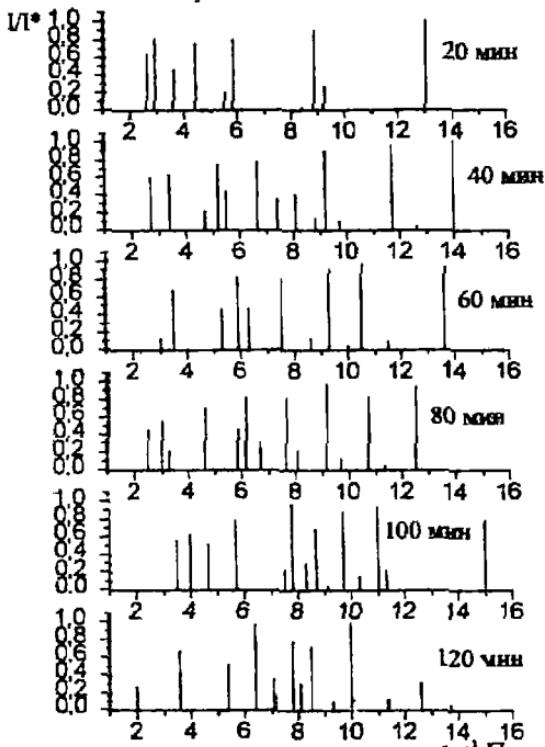


Рис. 2. Штириреолограммы образцов серии I ( $C=65,8 \text{ ммоль/л}$ ) при  $T_{\text{аг}} = 303 \text{ К}$ .

вали дериватограф Рацк-Paulik-Erdely 3434-C при линейном нагреве печи со скоростью  $0,167 \text{ К/с}$  ( $10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ ).

Сорбционные исследования проводили следующим образом: навеска воздушно-сухого образца ОГЦ, взвешенная с точностью до  $0,0002 \text{ г}$  приводилась в контакт с  $\sim 10 \text{ мл}$  раствора  $\text{Gd}^{3+} 0,1 \text{ М}$  и перемешивалась в течение двух часов при помощи встряхивателя, выдержка — 1 сутки. Концентрация  $\text{Gd}^{3+}$  определялась методом комплексонометрического титрования с использованием ЭДТА в качестве титранта и ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

По результатам работы были построены функциональные зависимости  $\Gamma=f(\tau)$  (где  $\Gamma$  — величина, отражающая изменение количества иона  $\text{Gd}^{3+}$  в растворе, вызванное одним граммом ОГЦ,  $\text{ммоль/г}$ ;  $\tau$  — свидовое напряжение, при котором был синтезирован данный образец ОГЦ).

**Третья глава** посвящена результатам исследования реологических свойств ОГЦ. Анализ штириреологограмм образцов серии I ( $C=65,8 \text{ ммоль/л}$ ) (см. рис. 2) позволил установить, что увеличение времени полимеризации геля в измерительной головке вискозиметра, а также повышение температуры приводят к росту свидовых напряжений, соответствующих максимумам ПРК. При этом количество максимумов не изменяется. Последний максимум на кривых ПРК со временем вырождается в область насыщения. Таким образом, периода-

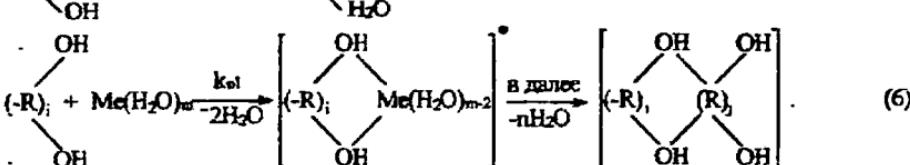
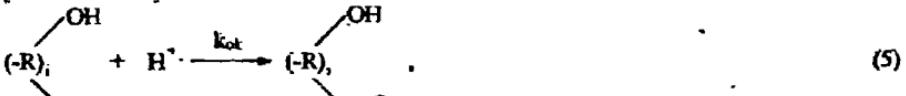
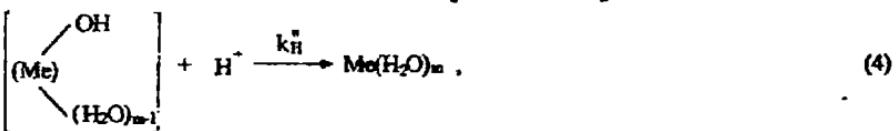
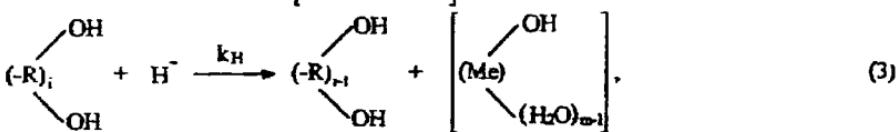
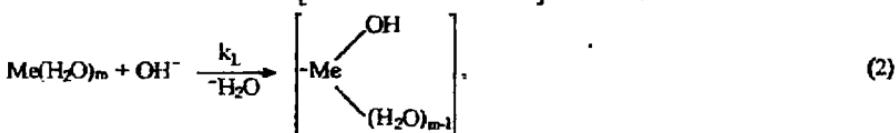
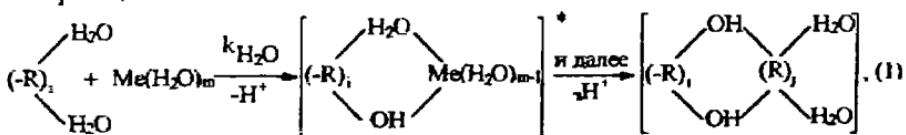
на кривой TG, рассчитали брутто-состав геля к моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{моль ZrO}_2$ , то есть, определили влияние реологических свойств на схему дегидратации и относительную величину энталпии  $\Delta H$ . Энталпия  $\Delta H$  выражена в относительных единицах; для перевода этих величин в абсолютные энергетические характеристики, необходимо значение калибровочного коэффициента для каждого значения температуры  $\tau$  либо знание закона зависимости теплоёмкости образца в данном интервале температур. Так как ни первое, ни второе точно определить пока не удалось, мы рассматривали относительные значения данных величин, которые, будучи получены в одинаковых условиях и на одном приборе, воспроизводимы, следовательно, сравнимы друг с другом. Дериватограммы строили в виде зависимости DTA и TG от температуры нагрева печи.

Для исследований использо-

ческий характер изменения реологических кривых зависит от степени прохождения полимеризационных процессов в гелевой матрице.

Процесс Оствальдова структурирования геля осуществляется через межмисцелярную жидкую фазу путем позиционного вычленения гелевых фрагментов (протонирование геля), перехода их в раствор, последующей диффузии к активным гелевым центрам полимеризации (образование активного комплекса), их вторичной направленной сополимеризации с матрицей геля. Названные явления развиваются в условиях далеких от равновесия.

Данные представления можно изобразить в виде следующих неравновесных реакций



В этих реакционных схемах  $(-R)$  — некоторый полимерный фрагмент, способный как к реакциям олигомонного наращивания цепи (реакции 1, 6), так и к реакциям деструкции (3), обрыва цепи (поликонденсации). Ясно, что реакция деструкции геля (3) — медленная реакция, так как она сопровождается процессами адсорбции (накопления) критической концентрации протонов в полимерном геле, способной его деструктурировать с выделением в межмисцелярный раствор некоторых словых мономерных фрагментов, или, например, гидратированных ионов. Посредством этих образований идет перераспределение массы в геле и осуществляется его структурирование.

Данная система относится к классу открытых термодинамических систем, далеких от состояния равновесия. В этой "активной возбудимой" гелевой среде

возможно возникновение пространственно неоднородных структур, устойчивых к малым возмущениям. Такие распределенные системы в литературе рассматриваются как автоволевые или автосолитонные. В связи с этим была изучена природа связи в формирующихся надмолекулярных гелевых образованиях.

Для этого поверхность ПРК представлены в виде зависимости  $\tau = f(t)$  (рис. 3), где точки представляют собой координаты максимумов-минимумов на плоскости "напряжение сдвига — время". Как видно из рис. 3, экспериментально наблюдаемый сдвиг максимумов в область более высоких напряжений с увеличением времени можно описать линейными уравнениями

$$\tau, \times 10^{-1} \text{ Па}$$

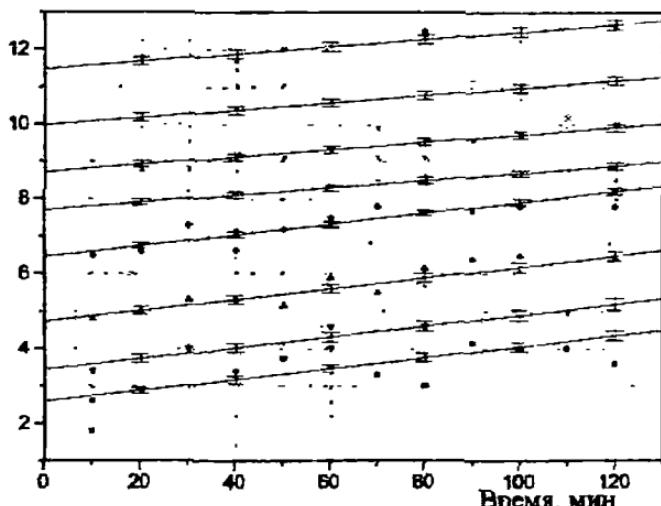


Рис. 3. Линейная зависимость сдвигового напряжения ( $\tau$ ) от времени для образцов серии I,  $T_m = 283 K$

ризации близка к энергии водородной связи и имеет периодический характер зависимости от концентрации матрицеобразующего элемента в системе (рис. 4).

Поскольку гелевые системы являются системами «живущими», периодический характер изменения реологических кривых и кривой энергии активации процесса полимеризации-деструкции определяется микрогетерогенным разнообразием геля, который меняется во времени.

Этот эффект нами интерпретируется именно как автоволновое проявление полимеризационно-пептизационных процессов формиро-

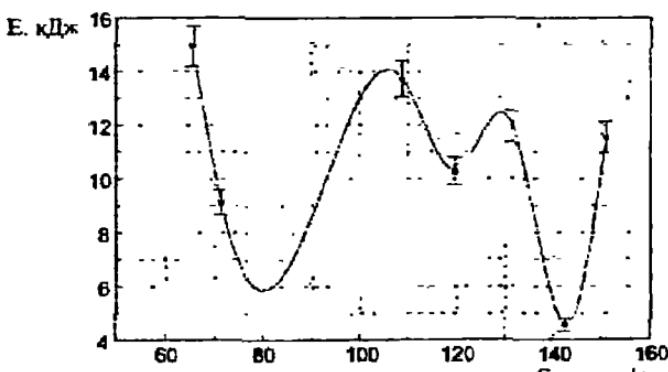


Рис. 4. Влияние концентрации матрицеобразующего элемента в ГОГЦ на энергию водородной связи процесса надмолекулярного формообразования

вания гелевой матрицы ОГЦ. Так как при реологических исследованиях скорость потока мицеллярного раствора внутри измерительной головки вискозиметра невелика и турбулентных потоков не возникает, можно полагать, что периодический характер изменения скорости сдвига в гелевой системе обусловлен разрывом связей в гелевой матрице вследствие приложения сдвиговых напряжений и вторичного полимеризационного связывания. Поэтому минимальная энергия активации этого механического деструкционного процесса должна быть близка к энергии связи в гелевой системе.

Экспериментально рассчитанная энергия активации процесса механической деструкции геля близка к энергии водородной связи. Это подтверждает наше мнение о формировании гелевых надмолекулярных структур оксигидратной матрицы посредством водородного связывания.

В литературе автоволновые химические процессы описываются уравнениями, учитывающими диффузию в локально неоднородной среде. Для простоты дальнейшего анализа гелевой системы нами был рассмотрен одномерный случай развития деструкционно-полимеризационных процессов в оксигидратном геле. Кинетические уравнения с учетом взаимодействия компонентов и диффузии можно записать для межмицеллярного раствора относительно расходования мономерных фрагментов геля и концентрации ионов оксония (ионов водорода) в системе, так как при этом остаются справедливыми (фаза раствора) формальные законы кинетики.

Данные уравнения соотносят с единичной поверхностью геля:

$$\frac{\partial G_{Me}}{\partial t} = K_g \cdot H^+ + (K_{H_2O} + K_L + K_{st})G_{Me} + K_L G_{Me} H^+ + D_{Me} \frac{\partial^2 G_{Me}}{\partial t^2};$$

$$\frac{\partial H^+}{\partial t} = (K_{H_2O} - K_L)G_{Me} - (K_{H^+} + K_{H^+}^{'} + K_{OK})H^+ + K_L G_{Me} H^+ + D_H \frac{\partial^2 H^+}{\partial t^2}. \quad (8)$$

Здесь  $D_{Me}, D_H$  — коэффициенты диффузии мономерных единиц матрицы и ионов оксония в межмицеллярном растворе,  $G_{Me}, H^+$  — текущие концентрации гидратированных матрицеобразующих единиц и ионов водорода в маточном растворе соответственно;  $K_{H_2O}, K_L, K_{st}, K_H, K_{OK}, K_{OL}$  — константы скорости соответствующих реакций.

Систему уравнений (8) можно решить в предположении, что  $t \in (-\infty; +\infty)$ ,  $t \in (0, +\infty)$ . Уравнения нелинейны, поэтому общего решения получить не удается. Частное решение для случая, когда  $A_0(t), B_0(t), C_0(t), D_0(t)$  являются  $\delta$ -функциями с центрами в  $l_1, l_2, l_3, l_4$  имеют вид:

$$G_{Me} = \left[ A_0 \frac{exp(-\frac{(t-l_1)^2}{4D_{Me}t})}{\sqrt{D_{Me}t}} \cos \gamma_1 t + B_0 \frac{exp(-\frac{(t-l_2)^2}{4D_Ht})}{\sqrt{D_Ht}} \sin \gamma_1 t \right] exp\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2} t\right); \quad (9)$$

$$H^+ = \left[ C_0 \frac{exp(-\frac{(t-l_3)^2}{4D_{Me}t})}{\sqrt{D_{Me}t}} \cos \gamma_2 t + D_0 \frac{exp(-\frac{(t-l_4)^2}{4D_Ht})}{\sqrt{D_Ht}} \sin \gamma_2 t \right] exp\left(\frac{a_{11} - a_{22}}{2} t\right). \quad (10)$$

где коэффициенты  $A_0(s), B_0(s), C_0(s), D_0(s)$  связаны соотношениями

$$B_0 = \frac{a_{12}}{\lambda_2 - a_{11}} D_0; A_0 = \frac{a_{12}}{\lambda_1 - a_{11}} C_0;$$

$$A_0 = \frac{G_M}{\frac{a_{12}}{a_{12}}} ; B_0 = \frac{H^* - \frac{\lambda_1 - a_{11}}{a_{12}} G_M}{\frac{a_{12}}{a_{12}}} ;$$

$$\text{Det} = \frac{\lambda_2 - a_{11}}{a_{12}} \frac{\lambda_1 - a_{11}}{a_{12}} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{a_{12}};$$

$$\lambda_1 = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} + i\gamma; \lambda_2 = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} - i\gamma, \gamma = \frac{\sqrt{-4a_{12}a_{21} - (a_{11} - a_{22})^2}}{2}.$$

$$a_{12} = K_{H,\rho} - K_L; a_{12} = K_H^*, a_{21} = -(K_H + K_H^* + K_{OK}); a_{11} = -K_{H,\rho} - K_L - K_{OK}$$

Колебания концентрации мономерных единиц в межмисцеллярном растворе ( $\tilde{G}_{Mx}$ ) и концентрации ионов оксогидратного геля  $H^*$  затухают, если  $a_{11} - a_{22} < 0$

В рассмотренном нами случае расходование мономерных единиц (., непосредственно связано с периодическим изменением вязкости полимеризующегося оксигидратного геля  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , так как во времени мономерные фрагменты расходуются именно на формирование полимерного геля. Ясно, что скорости сдвига и концентрация мономерных единиц в системе — суть две стороны одного явления оксооловой полимеризации геля, поскольку при перемешивании геля происходит не только упорядочение полимерных фрагментов, но и их сближение.

Очевидно, что период и амплитуда таких концептрационных колебаний в гелевых оксигидратных системах во многом определяется структурными особенностями изучаемых систем, поэтому выяснение механизма структурообразования необходимо для определения факторов, на него влияющих.

Механизм образования спиралевидных структур в трехмерном случае обусловлен палочкообразным строением каждой структурной единицы коллоидного раствора. При этом обеспечивается нецентральный характер взаимодействия

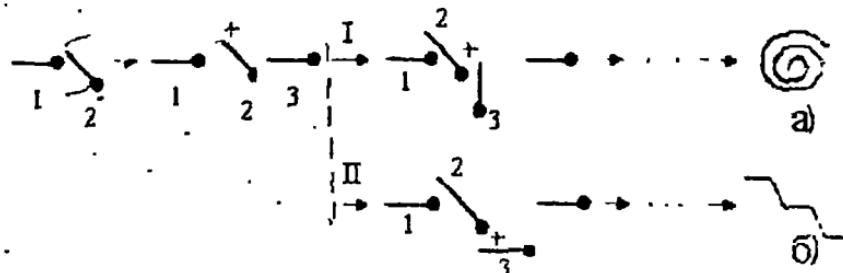


Рис. 5. Взаимодействие линейных структурных элементов гелей ОГТ

ствия с соседними частицами. Рассмотрение структурообразования по данному механизму предполагает взаимодействие двух ближайших структурных элементов геля в виде, представленном на рис. 5. Частица I имеет возможность взаимодействия как с "головой", так и с "хвостом" частицы 2. Однако в случае, если энергия взаимодействия "голова к голове" сравнима с энергией теплового движения, а энергия взаимодействия "голова к хвосту" много выше, то может возникнуть парный ассоциат, в котором имеется взаимодействие "голова к хвосту".

но при этом частица 2 разворачивается благодаря взаимодействию типа "голова к голове". Дальнейшее взаимодействие с частицей 3 может привести к двум продуктам, согласно путям I и II, а затем, в предельных случаях — к спиральной структуре а) и линейной б).

В общем случае реализуется некоторая промежуточная структура, расстояние между концами цепи ( $h$ ) которой определяется уравнением Эйнштейна  $|h|^2^{1/2} = l\sqrt{n}$  и при регулярном угле  $\theta$   $|h|^2^{1/2} = l\sqrt{n} \frac{\sqrt{1 + \cos\theta}}{\sqrt{1 - \cos\theta}}$ . Селективному образованию спиралевидных структур способствует наличие специфических взаимодействий (например, водородных связей) между витками спирали, подобно тому, как это осуществляется в ДНК, что вполне вероятно и в гидратированных оксидах.

Другим путем образования спиралевидных структур в гелях может быть следующий: первоначально образуется мицелла обычного сферического вида. Гидрофильные группы частиц направлены наружу, в сторону воды. Однако, при наличии в центральной части каждой частицы группы, способной к образованию водородных связей (например, гидроксильной группы) появляется вероятность разворота гидрофильных частей с образованием единичного витка спирали. Дальнейшее достраивание мицеллы приводит к образованию макроспирали. Следует отметить, что несмотря на различия в представленных механизмах образования спирали, оба пути обусловлены строением единичного структурного элемента геля, формирующегося вокруг себя гипотропное поле межмолекулярных взаимодействий.

Результаты подобного взаимодействия обнаруживаются на молекулярно-макроскопическом уровне. Проверить данные микроскопической гипотезы взаимодействия наиболее логично, используя методологию вычислительного эксперимента, включающего молекулярно-динамическое моделирование в комбинации с методом Монте-Карло. Поскольку метод динамического моделирования на настоящий момент хорошо разработан для относительно простых частиц с центральным характером взаимодействия — следует ввести ряд новых положений, дополнительных к обычным в молекулярной динамике, а именно: 1) частица представляется конформационно жесткой, палочкообразной; 2) характер взаимодействия "голова к хвосту" считается кулоновским, принимая во внимание ионный тип оксидных соединений; 3) среда (вода) принимается сплошной, что позволяет в порядке упрощения, использовать ее макроскопические характеристики (дизлектрическая проницаемость, вязкость), а также преенебречь движением частиц среды; 4) дизлектрическая проницаемость частицы принимается бесконечно большой, то есть, отсутствует кулоновское взаимодействие "через частицу"; 5) водородные связи моделируются потенциалом Леннард-Джонса; в лучшем варианте используется силовое поле с потенциалом Букингема; 6) взаимодействие частиц со средой принимается постоянным; 7) система далека от равновесия и концентрация свободных частиц принимается постоянной.

В ходе компьютерного эксперимента столкновение частицы с образующейся матрицей геля принимается случайным; направление и скорость столкновения моделируется методом Монте-Карло с учетом того, что средняя, по ансамблю, скорость движения должна быть равна скорости диффузии частиц в водной фазе. Благодаря последнему из модельных допущений вероятность такого столкновения зависит исключительно от размера образующейся гелевых фрагментов. После столкновения с мицеллой дальнейшая последовательность координат частиц рассматривается в качестве их временных траекторий. При этом, аналогично классической схеме Метрополиса, существует возможность

перехода частицы на расстояние  $v_t$  ( $v$  — скорость частицы,  $t$  — время). То есть переход от одного расположения частиц  $|r\rangle$  с потенциальной энергией  $U$  к другому  $|r'\rangle$  с потенциальной энергией  $U'$  происходит с единичной вероятностью, если  $\Delta U = U' - U \leq 0$ . Переход конфигурации частиц  $|r+1\rangle = |r'\rangle$ , если  $\Delta U > 0$ , в новое состояние  $|r'\rangle$  осуществляется с вероятностью, равной  $\exp(-\Delta U/kT)$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура). Для этого выбирается случайное число  $\xi$  из интервала  $(0..1)$  и принимается, что

$$|r+1\rangle = \begin{cases} |r'\rangle, \xi \leq \exp(-\Delta U / kT) \\ |r\rangle, \xi > \exp(-\Delta U / kT) \end{cases}$$

В результате такой процедуры моделирования можно полагать, что в момент, когда кинетическая энергия частицы становится сопоставимой с энергией межмолекулярных взаимодействий, она начинает движение в сторону ближайшей частицы, ориентируясь преимущественно "голова к хвосту" с некоторым углом разворота, обусловленным водородными связями и, таким образом, начинает или продолжает очередной виток спиралей. Образующиеся микроспиралы (солитоны) взаимодействуют между собой и, имея структуру, аналогичную структуре единичной частицы ("голова", "хвост", боковые гидроксильные группы), также структурируются, образуя надструктуру микроспиралей. Эти более крупные образования также способны в дальнейшем структурироваться в виде спиралей. Итогом структурообразования является макроспираль, представленная на рис. 6, а.

Такая спираль содержит более мелкие спирали, а те, в свою очередь, состоят из еще более мелких. То есть каждый небольшой участок макроспиралей является ее уменьшенной копией (с точностью до погрешности моделирования), и в этом смысле спираль является фрактальным образованием. Существенным условием образования спиралей является соотношение энергии кулоновских взаимодействий "голова к хвосту" с энергией боковых водородных связей. Величина зарядов на концах структурного элемента геля выступала в качестве одного из управляющих факторов моделирования при фиксированном потенциале водородных связей.

В порядке упрощения принимаем, что заряд "головы" равен по величине и противоположен по знаку заряду "хвоста". Нами выявлено, что образование спиралевидных структур характерно лишь в определенном интервале зарядовых характеристик, когда энергия водородной связи на равновесном расстоянии составляет  $0.1\dots0.3$  от энергии кулоновских взаимодействий. Повышение этого соотношения приводит к образованию неупорядоченных клубков сферической формы (рис. 6).

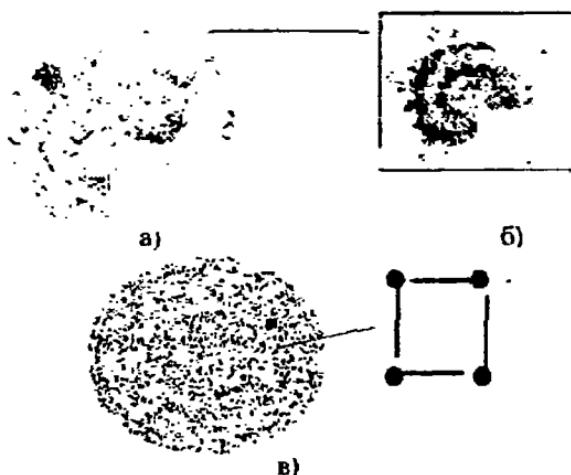


Рис. 6. Формирование макроспиралей (а) из более мелких структурных элементов (б) и формирование сферических глобул (в) в исходах ГОЦ по данным компьютерного моделирования

б) Повышение этой величины обеспечивает образование значительного числа упорядоченных структур кристаллитного типа (рис. 6, в)

Весьма важны величины зарядов "головы" и "хвоста", при которых обеспечивается образование спиралей: они должны иметь абсолютное значение 0.3...0.8 единиц заряда электрона. Выполненный в работе квантово-химический расчет структуры гидратированного оксида циркония в базисе STO-3G показал, что в единичном фрагменте  $ZrO_4 \cdot nH_2O$  заряд кислорода (по Маттикену) имеет значение -0.380, а заряд атома циркония составляет +0.723, что вполне соответствует полученным результатам.

Важным выводом из модельного рассмотрения является также следующий, связи внутри каждой из малых спиралей, составляющих макроспираль, наиболее прочные, поскольку большая часть водородных связей в этом случае задействована внутри самой спирали. Межспиральные связи оказываются более слабыми. Крупные спирали внутри макроспиралей начинают формироваться позже и находятся ближе к периферии, при этом между крупными спиральными оболочками обязательно образуются пространственные промежутки.  $|x+1\rangle$  = заполненные не связанным в сольватные комплексы растворителем. Следует отметить, что вода, видимо, присутствует даже в первичных микроспиралах и во всех последующих надструктурах.

Важным следствием из этого рассмотрения является то, что при разрушении структуры геля (например, при нагреве) деструкция должна проходить в обратном порядке, в соответствии с иерархией сублитонов (спиралей): сначала разрушаются наиболее крупные спирали, затем — составляющие их более мелкие спирали. Тогда, поскольку, как указано выше, энергия связи внутри спиралей значительно отличается от энергии связи в ее надструктуре, выделение воды в процессе терморазрушения должно иметь скачкообразный характер, с периодом, зависящим от критериев подобия спиралей к ее надструктурной спирали. Аналогичной периодичности следует ожидать и от изменения активностей гидроксильных групп и протонов при деструкции или реструктуризации геля, а также от ряда иных свойств (сорбционная емкость, вязкость, плотность, коэффициенты диффузии).

Таким образом, гелевые системы являются системами живущими, закономерно развивающимися во времени. Периодический характер изменения реологических кривых определяется микрогетерогенным разнообразием геля. Этот эффект нами интерпретируется как автогенное проявление полимеризационно-деструкционных процессов формирования гелевой матрицы ОГЦ.

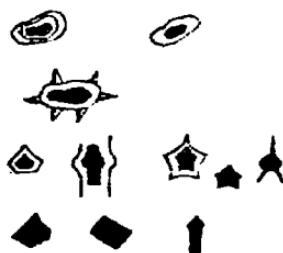


Рис. 7. Типичные формы зародышей кристаллитов, которые можно наблюдать на фотографиях микроструктуры гелей оксида циркония.

Четвертая глава посвящена результатам микроскопических исследований. На фотографиях гелей, анализируемых в ротационной головке вискозиметра, были обнаружены круговые концентрические образования (или пейсмекеры). В местах взаимодействия пейсмекеров наблюдалась появление непрозрачных кристаллитных зародышей весьма своеобразной повторяющейся формы. На рис. 7 представлены типичные формы таких зародышей.

Наблюдаются трех-, четырех-, шестиугольные и шестиугольные зародыши с вогнутыми гранями. Подобная форма зародышей свидетельствует о том, что кристаллиты обра-

зуются в местах взаимодействия круговых концентрационных пейсмекеров, развивающихся по автоволновому полимеризационному механизму. В местах контакта пейсмекеров возникает значительный локальный градиент концентрации, приводящий к формированию кристаллитов с вогнутыми гранями.

Таким образом, представляется возможным экспериментально оценить диаметр полимеризационных круговых пейсмекеров в геле (ошибка измерения составляла 20%). Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том что диаметр обнаруженных пейсмекеров не зависит от температуры замороженной системы (в интервале 283...323 K) и концентрации матрицеобразующего элемента в системе. Обнаружено четыре типоразмера пейсмекеров, имеющих, с учетом ошибки измерения, следующие диаметры:

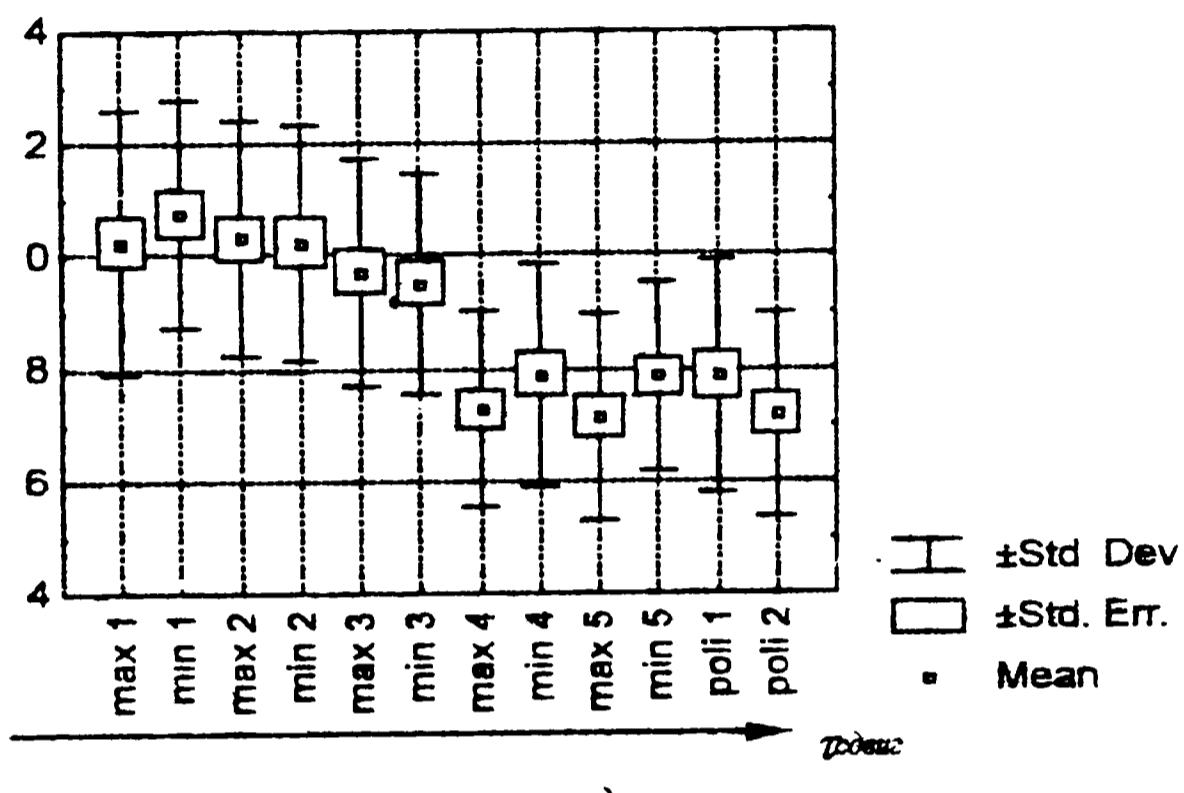
$\sim 4, 8, 12, 16 \times 10^{-4}$  м., то есть наблюдается строгая однотипная дискретность образованных сферических форм пейсмекеров в оксигидратном геле циркония.

Как видно на рис. 8, а) увеличение сдвигового напряжения приводит к сокращению диаметров пейсмекеров.

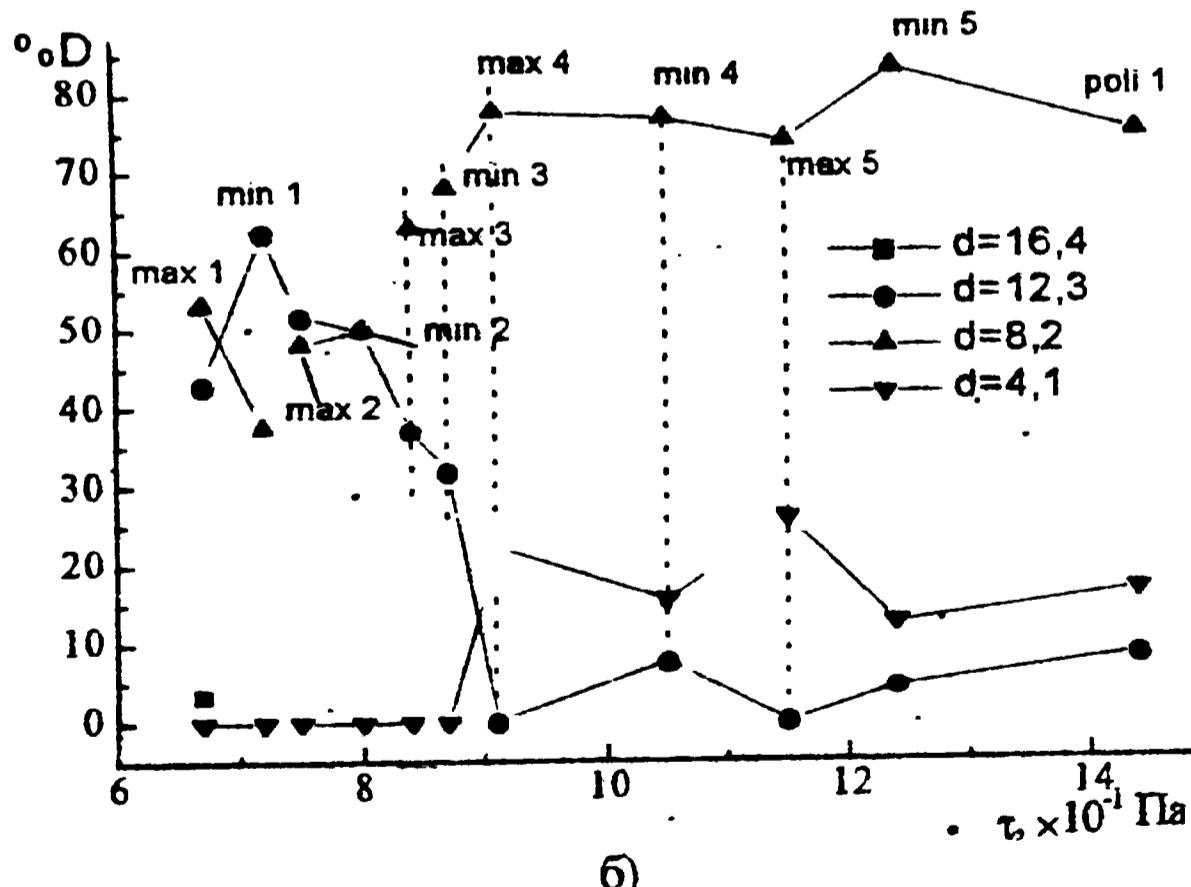
Известно, что в одномерном и трехмерном случаях одновременно с уменьшением скольжения локального возмущения частоты колебаний гелевой среды, чтобы родился пейсмекер, было рас-

транено гидродинамическая модель движения одноименно заряженных гидравлических цирко-

в гелево-межмолекулярной среде. Этот подход является фактически дополнительным к молекулярно-динамическому моделированию процессов Оствальдо-Структуровского оксигид-



а)



б)

с. 8. Данные с ческой обработки определения диаметров пейсмекеров образцов серии I, 303 K:  
истическое среднее (Mean) стандартное отклонение ( $\pm$  Std. Dev.) и стандартная ошибка ( $\pm$  Std. Err);  
) процентное содержание пейсмекеров определенного

описывающих движение заряженных частиц одного знака (катионов) в гелевой среде

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{v} + (\tilde{v}, \tilde{\nabla}) \tilde{v} = \frac{e}{m} \tilde{E} - \sum_{\beta=1}^3 \frac{1}{\rho} \frac{e^2}{c x_\beta} \sigma_{\alpha\beta} \\ \frac{\partial}{\partial t} \sigma + \operatorname{div}(\rho \tilde{v}) = 0 \\ \operatorname{div} \tilde{E} = 4\pi \sigma \end{array} \right.$$

где  $\tilde{v}$  — скорость движения катионов,  $\rho$  — концентрация катионов;  $\tilde{E}$  — электрическое поле,  $\sigma_{\alpha\beta}$  — тензор вязкости;  $x, y, z$  — декартовы координаты

Здесь использованы следующие обозначения для первого уравнения когда  $\tilde{v} = v$ ,  $\alpha = 1$ ,  $\tilde{v} = v_x$ ,  $\alpha = 2$  и  $\tilde{v} = v_z$ ,  $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ .

Пусть  $\tilde{v} = \operatorname{grad} V$ ;  $V = -2D\ell n \psi$ ,  $\sigma = -D\Delta V$ . Тогда, применяя метод сходных с методом Коула-Хопфа, после всех преобразований получим

$$-2D \frac{\partial^2}{\partial r^2} w = (E_0 - \frac{e}{m} \varphi) \psi - 2D \Delta \psi, \text{ или } \frac{\partial^2}{\partial r^2} w = (\frac{e}{2Dm} \varphi - E_0) \psi + D \Delta \psi, \quad (12)$$

где  $\varphi$  — статический потенциал,  $E_0$  — произвольная постоянная,  $D$  — коэффициент имеющий размерность коэффициента диффузии. Приведенная запись — есть уравнение типа Шредингера. Уравнение (12) имеет общее решение:

$$\psi(r, t) = \sum_n C_n e^{\lambda_n t} \mu_n(r),$$

где  $\lambda_n$  и  $\mu(r)$  являются решениями задачи на собственные значения. Положительные собственные значения  $\lambda_n$  соответствуют связанным состояниям частицы в потенциальной яме  $U(r)$ . Размеры (количественное разнообразие) возникающих пейсмекеров определяются количеством собственных значений  $\lambda_n$ . Обнаруженная нами кратность диаметров пейсмекеров в геле оксигидрата циркония является отражением именно волновой фазовой неоднородности в возбуждимой среде геля, которая описывается уравнением типа Шредингера.

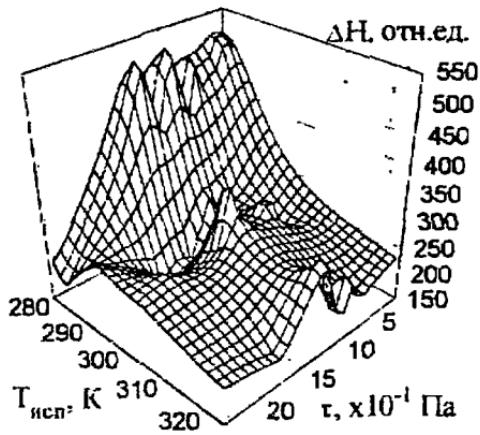


Рис. 9. Энталпия  $\Delta H$  эндотермических эффектов для образцов серии I при различных  $T_{\text{исп}}$

пейсмекеров в геле оксигидрата циркония является отражением именно волновой фазовой неоднородности в возбуждимой среде геля, которая описывается уравнением типа Шредингера.

Пятая глава посвящена результатам термогравиметрических исследований. Полученные данные свидетельствуют о том, что изменение любого параметра синтеза приводит к периодическому изменению параметров термических эффектов (рис. 9). В связи с этим рассмотрим более подробно

эти термические эффекты на примере образцов серии 1.

Изучение кривых изменения энталпии дегидратации  $\Delta H$  и отщепления воды  $k_{H_2O}$  от сдвигового напряжения (рис. 10) позволяет сделать следующие выводы: чем выше степень полимеризации оксигидратной матрицы, тем большее количество энергии необходимо затратить для ее разрушения при дегидратации и тем меньшее количество отщепленной воды обнаруживается, поскольку концевые OH-группы будут участвовать в формировании полимерной цепочки. Таким образом, энталпия дегидратации может характеризовать меру полимерной

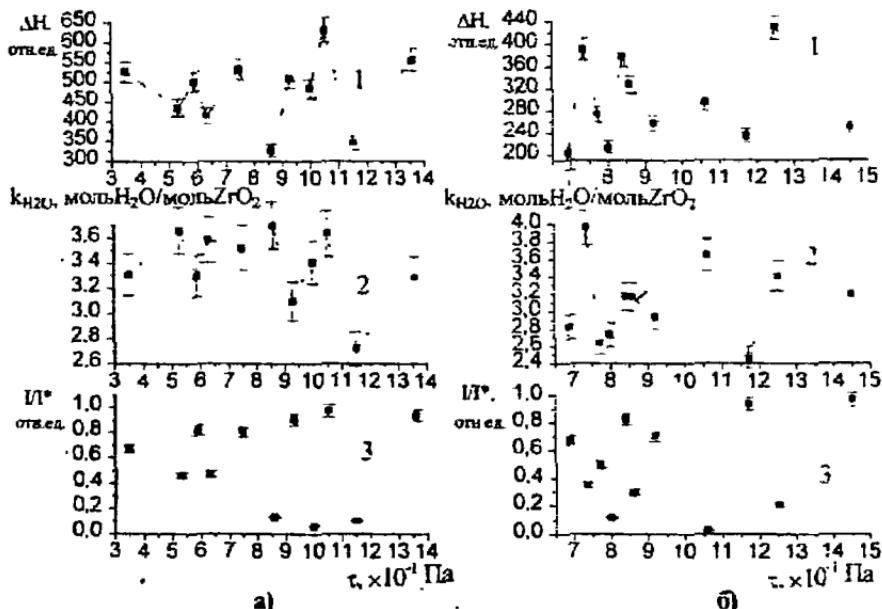


Рис. 10. Влияние сдвигового напряжения ( $\tau$ ) на параметры термомеханического эффекта: энталпию дегидратации  $\Delta H$  (кривая 1) и число молей воды ( $k_{H_2O}$ ) на один моль диоксида циркония (кривая 2) от никелевых ПРК ( $\eta'$ ) (кривая 3) образцов серии 1 ( $C=65,8 \text{ ммоль/л}$ ) при  $T_{\text{исп}}=283$  (а) и  $303$  К (б).

связанности молекул ОГЦ.

Для образцов серии 1, полученных при температуре реологических исследований ( $T_{\text{исп}}$ ) 283 К наблюдается практически полное соответствие высказанному положению: максимальные значения  $\Delta H$  и, соответствующие им минимальные значения  $k_{H_2O}$  на кривой отщепления воды, характерны для образцов, соответствующих максимумам ПРК, что говорит о высокой полимерной связанности этих образцов по сравнению с образцами, которым соответствуют минимумы ПРК. При этом влияние сдвигового напряжения проявляется в том, что во средних значениях ( $\tau \approx 9 \times 10^3 \text{ Па}$ ) энталпия минимумов ПРК уменьшается, т.е. степень полимеризации этих образцов понижается, а при дальнейшем увеличении - изменение  $\Delta H$  приобретает колебательный характер.

Изменения энталпии для максимумов ПРК при увеличении  $\tau$  также носят колебательный характер, энталпия дегидратации незначительно меняется в области средних значений  $\tau$  ( $6 \dots 10 \times 10^3 \text{ Па}$ ), а затем резко увеличивается. В области средних значений  $\tau$  наблюдается переход на кривой отщепления воды, т.е.

выше области средних значений  $\tau$  максимумы ПРК отличаются не только максимальным значением  $\Delta H$ , но и максимальной величиной  $k_{H_2O}$ . Изменение характера колебаний кривой  $\Delta H$  с симбатного ПРК на антибатный при средних значениях  $\tau$  объясняется возникновением большого локального градиента концентраций в гелевой системе в результате действия сдвиговых напряжений, способствующего интенсификации процессов самоупорядочения, развивающихся по автоворонковому механизму.

При увеличении температуры синтеза (см. рис. 10) в некоторых случаях, например, при  $T_{\text{ин}}=303$  К, в области значений  $\tau = 9 \dots 15 \times 10^{-1}$  Па, нарушается соответствие высказанному положению. При этом кривые  $\Delta H$  и  $k_{H_2O}$  симбатны друг другу и антибатны ПРК, т.е. в данном случае наибольшей полимерной связью обладают образцы, соответствующие минимумам ПРК, при термополизе которых выделяется наибольшее количество воды. Учитывая тот факт, что в тонких пленках геля автоворонковые процессы полимеризации приводят к образованию круговых концентрационных пейсмекеров можно предположить, что их существованием объясняется колебательный характер изменения кривых  $\Delta H$  и  $k_{H_2O}$  и противоречивый характер изменения этих параметров от условий синтеза ( $T_{\text{ин}}$  и  $\tau$ ).

Ранее в главе 4 упоминалось о том, что увеличение сдвигового напряжения приводит к уменьшению диаметра пейсмекеров. В связи с этим рассмотрим кривые изменения статистических характеристик определения размеров пейсмекеров: статистического среднего (Mean), стандартной ошибки (+ Std. Err.) и стандартного отклонения (+ Std. Dev.) (см. рис. 8, а) и кривые изменения процентного содержания пейсмекеров определенного диаметра (%D) (см. рис. 8, б). Как видно из рис. 8, а, с увеличением сдвигового напряжения средний радиус пейсмекеров действительно уменьшается. Вероятно, при этом уменьшается степень полимеризация геля, вследствие чего уменьшаются и значения энтальпии дегидратации. Но поскольку диаметры пейсмекеров изменяются дискретно, а также потому, что для структуры любого образца характерен определенный набор различных типов пейсмекеров, изменение кривых  $\Delta H$  и  $k_{H_2O}$  носит не плавный, а колебательный характер. Рассмотрим как пейсмекеры различных диаметров, а также их количество, влияют на изменение энталпии дегидратации.

При сравнении кривой изменения  $\Delta H$  (см. рис. 10, б) и кривой изменения процентного содержания пейсмекеров (%D) (см. рис. 8, б) образцов, полученных при  $T_{\text{ин}}=303$  К, видно, что эти кривые симбатны. У образцов, полученных при  $T_{\text{ин}}=303$  К, только в области средних значений  $\tau$  ( $8 \dots 9 \times 10^{-1}$  Па), где содержание пейсмекеров диаметром  $8.2 \times 10^{-6}$  м — максимально и велико содержание пейсмекеров диаметром  $12.3 \times 10^{-6}$  м (что, вероятно, оказывает конкурирующее влияние на кривую изменения энталпии дегидратации) обнаружено нарушение симбатности кривых  $\Delta H$  и %D, следовательно, степень полимерной связности гелевой матрицы определяется максимальным процентным содержанием пейсмекеров определенного диаметра ( $8.2 \times 10^{-6}$  м).

В то же время, при сравнении данных представленных на рис. 8, б с ПРК (см. рис. 10 б, кривая 3) можно заметить, что результирующая кривая максимального процентного содержания пейсмекеров %D для образцов, полученных при  $T_{\text{ин}}=303$  К, антибатна ПРК, т.е. для минимумов ПРК характерны наибольшие значения %D.

Таким образом, можно сделать следующее предположение: в тех случаях, когда кривая изменения энталпии дегидратации  $\Delta H$  антибатна ПРК — структура геля содержит большое количество (порядка 80...90 %) пейсмекеров одного диаметра, и образцы, соответствующие минимумам ПРК, содержащие наиболь-

шее их количество, обладают более высокой степенью полимерной связанности (значения  $\Delta H$  максимальны). В тех случаях, когда кривая изменения энталпии дегидратации  $\Delta H$  симбатна ПРК — в структуре геля присутствуют пейсмекеры различного диаметра, причем количество пейсмекеров каждого типоразмера достаточно велико. При этом, как правило, образцы, соответствующие максимумам ПРК, обладают наибольшей степенью полимерной связанности, которая определяется как количеством пейсмекеров разного диаметра, так, по-видимому, и их взаимным расположением.

Аналогичные наблюдения были сделаны и при изучении экзотермических эффектов. Из литературы известно, что энталпия кристаллизации тем больше, чем более упорядоченная структура. В случае неупорядоченной структуры какая-то часть энергии затрачивается на упорядочение системы, поэтому значение энталпии кристаллизации таких образцов меньше. Температура максимума экзотермического эффекта кривой ДТА для упорядоченных образцов поэтому должна быть ниже, чем для менее упорядоченных, так как процессы кристаллизации происходящие в упорядоченных образцах протекают легче и требуют меньшей степени перегрева. Отсюда можно сделать вывод, что энталпия кристаллизации является мерой степени упорядочения структуры оксигидрата.

Из данных представленных рис. 11 следует, что наибольшим упорядочением обладают образцы, соответствующие минимумам ПРК. Влияние сдвигового напряжения на упорядочение структуры геля образцов серии I ( $T_{\text{кр}}=283$  К) проявляется в том, что энталпия образцов, соответствующих минимумам ПРК (наиболее упорядоченных, как мы считаем, образцов), увеличивается до средних значений  $\tau$  ( $6 \dots 7 \times 10^{-1}$  Па), а затем, с ростом сдвиговых напряжений уменьшается, что говорит о снижении упорядоченности фрагментов геля. Утверждение,

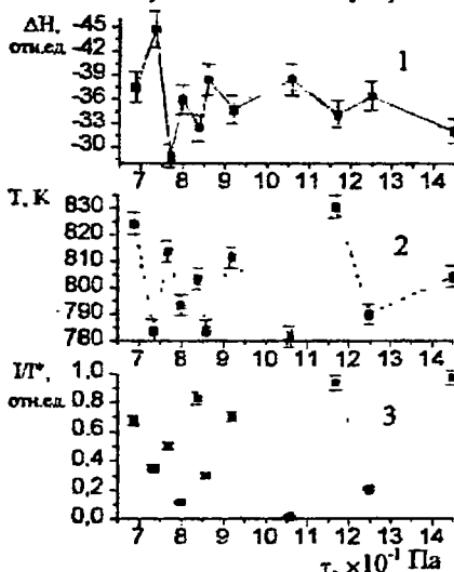


Рис. 11. Зависимость энталпии  $\Delta H$  (кривая 1) и температуры кристаллизации (кривая 2) для тиков ПРК (кривая 3) образцов серии I,  $T_{\text{кр}}=303$  К от сдвигового напряжения ( $\tau$ )

что для одних и тех же образцов уменьшение степени полимеризации, т.е. снижение значений энталпии дегидратации, происходит при одновременном увеличении степени упорядочения (или увеличении энталпии кристаллизации) не противоречат друг другу. Ранее мы пришли к выводу о том, что уменьшение степени полимеризации связано с уменьшением среднего диаметра пейсмекеров и уменьшением их типового разнообразия. При дегидратации нарушается полимерная связанность молекул оксигидрата, но процессы диффузии в сухом оксигидрате при температуре дегидратации настолько замедлены, что упорядоченность в расположении молекул сохраняется. Изменение кривой значений энталпии кристаллизации для минимумов ПРК свидетельствует о том, что разрушение во время термопластики пейсмекеров небольшого диаметра приводит к образованию наименее упорядоченной структуры.

В шестой главе представлены

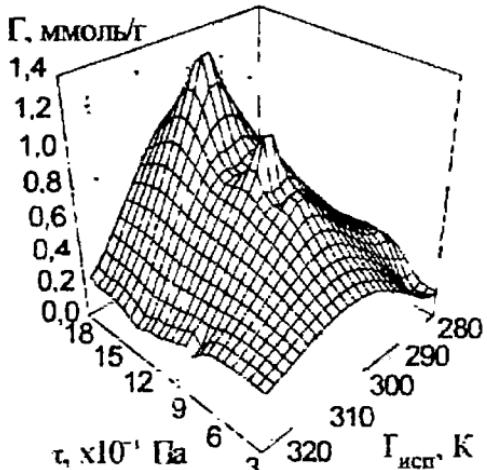


Рис. 12. Зависимость значений сорбции ( $\Gamma$ ) от образцов серии I от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) и температуры реологических исследований

морфологическим перестроикам оксигидратной матрицы.

При контакте геля с сорбатом структурно-морфологические изменения оксигидратной матрицы протекают в результате сорбционно-пептизационных процессов. На воздухе структурно-морфологические преобразования могут осуществляться в результате обмена внутри матрицы и между образцом и окружающей средой молекулами воды. Последние могут являться водой, поглощенной из воздуха, содержащейся в порах, в гидратной оболочке, координационной сфере, а также быть оторванными от существующих полимерных цепей, в которых они могут представлять собой концевые аква-группы, либо аква-группы, осуществляющие координационную связь между двумя атомами оксигидратной матрицы (или кислорода), входящими в полимерную цепь. Не исключены также процессы дегидратации концевых OH-групп, которые в результате эволюции матрицы расположатся близко друг к другу. Внутри образца молекулы воды могут образовывать новые аква-связи между полимерными цепями и разрушать старые, преобразуя тем самым структуру матрицы.

В связи с вышесказанным сравним результаты сорбционных исследований с данными, показывающими количество воды  $k_w$ , моль  $H_2O$ /моль  $ZrO_2$ , отсплаивающейся при разрушении гелевой матрицы, от параметров синтеза образцов оксигидрата циркония (сдвигового напряжения и  $T_{исп}$ ) (рис. 13).

Если на рис. 12 при увеличении температуры реологических исследований поверхность значений сорбции имеет вид кривой с максимумом, возрастающей, в то же время, при увеличении сдвигового напряжения, а увеличение концентрации циркония во время синтеза, при одновременном увеличении сдвигового напряжения приводит к снижению значений сорбции, то на рис. 13 мы наблюдаем иную картину.

Как мы видим на рис. 13, поверхности количества отщепленной воды имеют колебательный характер, но увеличение  $T_{исп}$  приводит к уменьшению количества отщепленной воды, хотя максимумы при  $T_{исп}=303$  К соответствуют максимумам на рис. 12. В то же время увеличение сдвигового напряжения при-

результаты сорбционных исследований. Полученные результаты значений сорбции (рис. 12) можно объяснить, рассматривая оксигидратную матрицу как неравновесную возбудимую среду. При этом воздушно-сухой гель рассматривается как "заторможенная" автоколебательная система, в которой процессы структурирования идут, но с небольшой амплитудой и частотой.

При помещении образца в раствор с концентрацией ионов гадолиния 0,1 М, свойства возбудимой среды изменяются и начинается интенсивный процесс обменаmono- или полигидроксокомплексами ионов металла между гелем и сорбатом, приводящий к значительным структурно-матрицы.

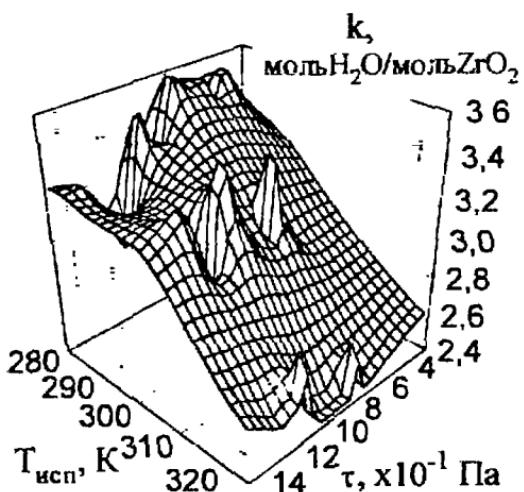


Рис. 13. Зависимость количества воды  $k$ , моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{ZrO}_2$ , отщепляющейся при дегидратации, от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) и температуры реологических исследований для образцов серии I.

тров и приводит к снижению значений сорбции при увеличении температуры реологических исследований.

Рассмотрим, как изменяются значения сорбции при увеличении температуры реологических исследований под влиянием сдвиговых напряжений.

На рис. 14 представлена зависимость сорбции образцов серии I,  $T_{\text{исп}}=303$  К, от сдвигового напряжения  $\Gamma=f(\tau)$ . При сравнении кривой сорбции ( $\Gamma$ ) с кривой процентного содержания пейсмекеров (%) D (см. рис. 8, б) можно заметить,

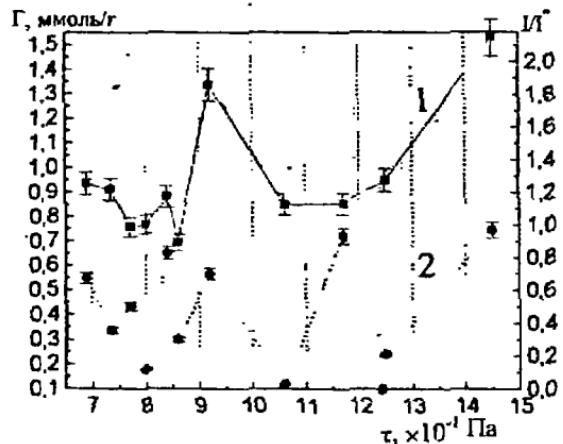


Рис. 14. Значения сорбции образцов серии I при  $T_{\text{исп}}=303$  К (кривая 1) для пикок ПРК (кривая 2)

водит к тому, что в области средних значений  $\tau$  на поверхности отщепления воды появляются максимумы. Этот факт объясняется оксигидратными представлениями о строении полимерной оксигидратной матрицы и механизмом сорбции ионов из раствора: сорбирующиеся ионы гадолиния представляют собой моно- или полигидроксоаквакомплексы, присоединяющиеся с образованием ол- или азва-связей по ранее рассмотренному автоловиновому механизму, общему, по-видимому, для всех оксигидратов тяжелых металлов: уменьшение количества брутто-воды в геле может происходить при оксоляции ол- и концевых ОН-групп, что уменьшает количество сорбционных центров.

Нарушение симметрии кривой сорбции в ПРК происходит в тех случаях, когда содержание пейсмекеров диаметром  $12.3 \times 10^{-6}$  м превышает 50 % ( $\tau=7 \dots 8 \times 10^3$  Па). Значения сорбции при этом невелики 0.75...0.9 ммоль/г, что говорит о высокой полимерной связанности таких образований. Максимальные значения сорбции достигаются в том случае, когда в структуре образцов геля пейсмекеры диаметром  $12.3 \times 10^{-6}$  м полностью исчезают и появляются пейсмекеры диаметром  $4.1 \times 10^{-5}$  м. Как можно-

заметить (см. рис. 8, б), кривая сорбции симметрична кривой изменения их процентного содержания ( $\% D$ ). Единственным исключением, которое, вероятно, является ошибочным, является значение сорбции образца, полученного при сдвиговом напряжении  $\tau = 11.7 \times 10^4$  Па.

Таким образом, можно предположить, что значения сорбции определяются содержанием пейсмекеров небольших диаметров, в первую очередь пейсмекеров диаметром  $4.1 \times 10^{-4}$  м. Поскольку при большом количестве пейсмекеров диаметром  $12.3 \times 10^{-4}$  м значения сорбции невелики, следовательно, пейсмекеры большого диаметра в процессе сорбирования практически не участвуют.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Результаты реологических исследований свежеприготовленных ГОГЦ при температурах 285...323 К и концентрациях матрицеобразующего элемента 65...150 чмоль/л позволили установить колебательный, воспроизведимый характер скоростных изменений ( $\gamma$ ) геля от приложенного сдвигового напряжения ( $\tau$ ), что коренным образом отличается от кривых течения других материалов.

2. На основании представлений о полимерной природе ГОГЦ рассчитана энергия связи полимерных фрагментов, которая близка к энергии водородной связи. На основании анализа экспериментальных данных установлено, что величина энергии водородной связи в гелях ОГЦ определяется строением надмолекулярных образований и изменяется периодически по мере увеличение концентрации матрицеобразующего элемента.

Предложена феноменологическая кинетическая модель эволюции ГОГЦ, основанная на анализе скоростей расходования мономерных фрагментов (гидратированных ионов) и ионов оксония в межмицеллярной жидкости в условиях далеких от состояния равновесия, объяснившая затухающий автоволновый характер изменения его свойств (в том числе вязкости). Методами молекуляционно-динамического моделирования полимерной оксигидратной возбудимой среды показано трехмерное спиралеподобное формообразование надмолекулярных фрагментов геля оксигидрата циркония характерных для автоволновых явлений.

3. Изучена микроструктура ГОГЦ. В тонком слое геля обнаружено присутствие круговых концентрационных образований, или пейсмекеров, существование которых обусловлено самоорганизацией активной возбудимой неравновесной гелевой среды. Образование подобных пейсмекеров приводит к значительному локальному градиенту концентрации, поэтому при соприкосновении (взаимодействии) пейсмекеров происходит образование непрозрачных кристаллитных зародышей своеобразной и повторяющейся формы. Размеры (диаметр) пейсмекеров изменяются дискретно ( $4, 8, 12, 16 \times 10^{-4}$  м) и практически не зависят от условий синтеза гелей.

Рассмотрена "гидродинамическая" модель формирования пейсмекеров, которая позволила описать рассматриваемую макромолекулярную кинетико-химическую систему уравнением типа Шредингера. Обнаруженная кратность диаметров пейсмекеров в ГОГЦ хорошо объясняется этими представлениями.

4. Исследованы особенности термического превращений образцов ОГЦ и их зависимость от параметров синтеза. Показан колебательный характер изменения термогравиметрических характеристик, который определяется автогеновыми процессами полимеризации, протекающими в гелях при синтезе. во время реологических исследований. Установлена корреляция между изменением термогравиметрических характеристик и формированием пейсмекеров при по-

имеризации ГОГЦ. Увеличение параметров синтеза ( $T_{исп}$ , концентрации и сдвигового напряжения) приводит к снижению как разнообразия типов пейсмекеров, так и к уменьшению их среднего диаметра, но поскольку диаметр пейсмекеров изменяется дискретно, изменение одного из параметров синтеза ( $T_{исп}$ , концентрации и сдвигового напряжения) приводит к колебательному характеру изменения параметров термических превращений оксигидратов.

5 Сорбционные исследования показали, что все параметры синтеза геля, определяющие его структуру: температура синтеза (или температура реологических исследований), концентрация матрицеобразующего элемента и сдвиговое напряжение — влияют на величину адсорбции ионов гадолиния. Показано, что в системах "оксигидрат циркония — сорбат" протекают процессы сорбцииmono- и полигидроксокомплексов ионов гадолиния образами ОГЦ. Рассмотрен колебательный механизм сорбционных процессов, протекающих при взаимодействии ОГЦ с сорбатом. Показано, что величина сорбции в основном определяется влиянием пейсмекеров диаметра 4 и  $8 \times 10^{-6}$  м.

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Кривенко Я.В. Новые подходы к процессам формирования перспективных гелевых сорбентов для технологии очистки воды // Экологические проблемы Уральского региона и здоровье человека. Региональная научно-практическая конф. Тез. докл. — Челябинск, 1994. — С. 94-95
2. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Азаликова И.Ю. Некоторые условия формирования мезофазоподобных состояний неорганических ионитов на основе оксигидратов и гидрофосфатов тяжелых металлов // Южно-Уральский гос. ун-т — Челябинск, 1998. — 8 с.; 6 ил. — библиогр. 16 назв. — Рус — Деп в ВИНТИ. 15.04.98. № 1149 — В 98.
3. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Азаликова И.Ю. О некоторых условиях формирования мезофазоподобных состояний неорганических полимерных ионитов на основе оксигидратов и гидрофосфатов тяжелых металлов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. — 1998. — № 1 — С. 40-46
4. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Антоненко И.В., Азаликова И.Ю. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журнал неорганич. химии. — 1999 — Т. 44. — № 6. — С. 917-924.
5. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В. Водородная связь как причина надмолекулярных особенностей формирования оксигидрата циркония // Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений: Сб. научн. трудов. — Пермь. Изд-во Перм. ун-та. — 1999. — Вып. 2. — С. 60-66.
6. Антоненко И.В., Миняева О.А., Сухарев Ю.И. Гидратированный диоксид циркония (ГДЦ) как перспективный неорганический сорбент для извлечения ионов ф-элементов // Первый всероссийский молодежный симпозиум "Безопасность биосфера — 97". г. Екатеринбург, 18-20 дек.. 1997г.: Тез. докл. — Екатеринбург. — 1997. — С. 79-80

Автоненко Ирина Владимировна

**ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ  
ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Издательство Южно-Уральского государственного  
университета

---

ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 12.10.99. Формат  
60\*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1.  
Тираж 80 экз. Заказ 265/404.

---

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