

АНИЗОТРОПНОСТЬ ТЕКСТУРЫ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

К.Р. Зиганшина, Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук

Методами электронной и оптической микроскопии изучена надмолекулярная структура воздушно-сухих и свежеприготовленных гелей кремниевой кислоты. Проведена аналогия между структурой гелей и структурой аморфных сплавов. Подтверждено, что структурными единицами являются спиралеобразные образования (пейсмекеры). Формирование аморфной анизотропной структуры объяснено автоволновым механизмом процессов, происходящих при созревании и старении гелей.

Введение

Предыдущими исследованиями при изучении диффузионных, оптических и сорбционных свойств гелей кремниевой кислоты обнаружено, что система геля кремниевой кислоты является изменяющейся (пульсирующей) во времени [1–3]. Ранее предположено, что обнаруженная нелинейность свойств объясняется автоволновым механизмом формирования надмолекулярных образований, проявившимся также при изменении вязкопластичных свойств свежеприготовленных осадков оксигидратов тяжелых металлов [4–6].

Целью данной работы является дальнейшее исследование автоволновых проявлений в гелевых системах методами электронной и оптической микроскопии текстуры гидрогелей и ксерогелей кремниевой кислоты, а также сопоставление наблюдаемых текстур гелей с текстурой аморфных сплавов.

1. Экспериментальная часть

Исходными реактивами для получения силикагеля были раствор метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и раствор азотной кислоты различных концентраций. Для приготовления гелеобразующих смесей предварительно отфильтрованный и разбавленный дистиллированной водой до необходимой плотности раствор метасиликата натрия прибавляли по каплям к раствору азотной кислоты при непрерывном перемешивании до необходимого значения pH среды. Контроль pH производили с помощью иономера И-120.2. Приготовление гидрогелей вели в реакторе объемом 50 мл, время синтеза составляло 20 мин. Концентрацию исходного раствора метасиликата натрия выдерживали постоянной – 0,3 моль/л, значения pH среды изменяли от 3,5 до 7,5 с шагом 0,5. Полученные смеси закрывали пробками и выдерживали в темноте до «квазизатвердевания» геля.

Приготовление ксерогелей осуществляли по следующей методике. Синтез проводили в реакторе объемом 5000 мл, время синтеза составляло 4 часа, концентрацию исходного раствора метасиликата натрия изменяли от 0,1 до 0,5 моль/л с шагом 0,1 моль/л при значениях pH от 5,0 до 6,0. Полученные смеси выдерживали в темноте до «квазизатвердевания» геля, предохраняя от испарения, после чего медленно сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 3...6 месяцев. Образцы подвергали процедуре декриптации, заключающейся в помещении ксерогеля в дистиллированную воду и последующем высушивании при комнатной температуре на воздухе. При этом происходит растрескивание геля и выявление рельефа гелевой текстуры.

Микроскопические исследования выполняли на универсальном микроскопе AxioPlan для работы в проходящем и отражённом свете (минимальное увеличение $\times 50$, максимальное увеличение $\times 1000$) и растровом электронном микроскопе PHILIPS XL-30 (минимальное увеличение $\times 20$). В экспериментах использованы принципы и механизмы работы с растровыми электронными и оптическими микроскопами при исследовании рельефной поверхности твердого тела, изложенные в [7, 8]. С помощью универсального микроскопа AxioPlan для работы в проходящем и отражённом свете рассматривали макроструктуру и пористость свежеприготовленных гелей кремниевой кислоты и аншлифов, которые получены из воздушно-сухих образцов, подвергнутых декриптации (минимальное увеличение – $\times 50$, максимальное – $\times 200$). Методика изготовления аншлифов аналогична пробоподготовке образцов огнеупоров: воздушно-сухой силикагель (анало-

этих вихрей сильно искажена и может формировать сложные вихревые кольца. При замыкании нити скрученного вихря в окружность возникает объект, который называется скрученным вихревым кольцом. Как показано в [9, 13], продолжая такие построения, можно получить структуры в виде зацепленных или завязанных узлов вихревых колец и так далее.

Пуанкаре [14] рассматривает теорию вихревых движений, основываясь на теореме Гельмгольца, и развивает свои выводы относительно движения жидкостей. Но гели до затвердевания являются вязкими жидкостями, а когда речь идет о вязкой жидкости, частицы которой при движении обладают трением друг относительно друга, соприкасаясь друг с другом, то силовой функции уже не существует, а сила трения зависит от скорости, при этом теорема Гельмгольца больше неприменима. Однако, опираясь на некоторые более или менее вероятные гипотезы, являющиеся общепринятыми, Пуанкаре приводит доказательства следующих положений для вязких жидкостей. Полная масса мнимой материи вихревых трубок (вихревых колец) является постоянной и при наличии в жидкости трения; во время перемещения трубок центр тяжести этих мнимых масс неподвижен даже при наличии трения; момент инерции мнимых масс относительно оси перпендикулярной оси вращения вихря при наличии трения перестает быть постоянным и становится пропорционален времени. Следовательно, при «квазизатвердевании» силикагеля шло формирование и взаимное переплетение вихревых колец, а при декриптации ксерогеля кремниевой кислоты без приложения механического напряжения произошло растрескивание геля вдоль вихревых линий на кристаллиты, в которых сохранилось неизменным положение центра масс этих трубок (рис. 7в и 7г).

Таким образом, структура гелей кремниевой кислоты, гелей оксигидратов тяжелых металлов и гелей оксигидратов некоторых редкоземельных элементов представляет собой «замороженные» (затвердевшие) вихревые кольца, образованные при автоколебаниях исходной среды в режиме порождения бегущих волн «водителями ритма» – пейсмекерами. Причем эти спиралеобразные проявления в гелевых средах нашли четкое формовыражение, вследствие диффузионного движения и последующего испарения воды по граничным областям роста спиралей в толще геля [9]. Данное положение подтверждают результаты микроскопирования гидрогелей и ксерогелей кремниевой кислоты.

Заключение

В статье проанализирован генезис формообразования свежеприготовленных и воздушно-сухих гелей кремниевой кислоты. Проведена аналогия между макроструктурой гелей и аморфных сплавов. Доказано аморфное анизотропное состояние силикагелей. Обнаружено, что спиралеобразные структуры при определенных условиях вырождаются в гелевые прямолинейные вращающиеся лучи. Вращающаяся спиральная волна в трехмерном пространстве образует сложные вихревые кольца, являющиеся структурными единицами геля.

Выражаем благодарность сотрудникам и начальнику отдела физико-механических испытаний и исследований Центра технологических разработок и исследования огнеупоров ОАО «Комбинат «Магнезит» (г. Сатка) Марясеву И.Г. за возможность использования оптического и электронного микроскопов и за идеи по приготовлению проб для микроскопирования при исследовании силикагелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (грант № 04-03-96060).

Литература

1. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчейко С.В. Эффект периодической диффузионной проводимости в геле кремниевой кислоты// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1999. – № 2. – С. 70–76.
2. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Зиганшина К.Р. Особенности оптических свойств гелей кремниевой кислоты// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2004. – № 1. – С. 143–148.
3. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Зиганшина К.Р. Изменение сорбционных характеристик гелей кремниевой кислоты под воздействием импульсного магнитного поля// Вестник УГТУ-УПИ. – 2005. – В печати.

4. Markov B.A., Sukharev Yu.I. Hydrodynamic Model of Active Gel Surrounding Media// Известия Челябинского научного центра УрО РАН – 2001. – № 1. – С. 69–72.
5. Sukharev Yu. I., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. The Analsis of the Structuring Processes in Polymer Oxyhydrate Gels// The Chemistry Preprint Server. – <http://preprint.chemweb.com/physchem/0010007>.
6. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов/ Ю.И. Сухарев, В.А. Потемкин, Э.З. Курмаев и др.// Журнал неорганической химии. – 1999. – Т. 44. – № 6. – С. 917–924.
7. Механизмы вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела. – М.: Наука. Физматлит, 1998. – 128 с. – (Труды ИОФАН; Т. 55).
8. Штриховые меры для калибровки растровых электронных и оптических микроскопов/ Е.С. Баканова, В.В. Календин, Л.Н. Невзорова, Н.Н. Щитов// Известия АН СССР. Серия «Физика». – 1984.– Т. 48. – № 12. – С. 2339–2344.
9. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Генезис формы гелевых солевых и оксигидратных систем в процессе их структурирования// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – № 1. – С. 85–97.
10. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 208 с.
11. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Процессы самоорганизации в полимерных оксигидратах лантана// Химическая физика и мезоскопия. – 2000. – Т. 2. – № 1. – С. 74–83.
12. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автоволновые процессы. – М.: Наука, 1987. – 503 с.
13. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. – М.: Наука, 1990. – 272 с.
14. Пуанкаре А. Теория вихрей. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. – 160 с.

Поступила в редакцию 1 сентября 2005 г.