

На правах рукописи



**Зиганшина Ксения Романовна**

**ПЕРИОДИЧНОСТЬ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Челябинск  
2006

Работа выполнена на кафедре общей и инженерной экологии  
ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Никифоров Александр Федорович;**  
кандидат химических наук,  
**Жеребцов Дмитрий Анатольевич.**

Ведущее предприятие — ГОУ ВПО «Ставропольский  
государственный университет»

Защита состоится 25 декабря 2006 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета  
К 212.295.02 при ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический универси-  
тет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69, ауд. 116.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки ГОУ ВПО «Че-  
лябинский государственный педагогический университет».

Автореферат разослан 24 ноября 2006 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат физико-математических  
наук, доцент



Свирская Л.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время в связи с широкомасштабным развитием различных отраслей производства, а также со связанным с этим глобальным загрязнением окружающей среды возрастает применение адсорбентов и катализаторов. Одним из адсорбентов, применение которого с каждым годом увеличивается, является силикагель (кремнезёмный гель, ксерогель кремниевой кислоты). Специфические требования к структуре послужили причиной изучения его физико-химических свойств и создания эффективных адсорбентов на его основе.

Из литературы известно, что формирование силикагеля идет путем полимеризации кремниевой кислоты с образованием пористой структуры. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования физико-химических свойств позволили представить процесс гелеобразования как ряд периодических во времени и пространстве структурных трансформаций возникающих в среде спиральных (вихревых) микрообластей – «пейсмейкеров». Подобное неравновесное нелинейное изменение структуры объяснено с позиций автоволновых представлений, на основании которых расширена и уточнена ранее созданная полуколичественная модель формообразования геля как ансамбля «пейсмейкеров», зарождающихся на флуктуациях плотности среды.

Знание закономерностей процессов, происходящих при синтезе и старении гелей кремниевой кислоты, необходимо для разработки научных основ регулирования его формообразования и позволяет выработать рекомендации для модификации различных сорбентов полимерной природы.

**Целью работы** является экспериментальное подтверждение периодического механизма гелеобразования и определение его влияния на физико-химические свойства геля кремниевой кислоты. В соответствии с поставленной целью решались следующие **основные задачи**:

- разработать методики синтеза гидро- и ксерогелей кремниевой кислоты и смешанных гелей «кремниевая кислота – оксигидрат иттрия»;
- установить закономерности изменений оптических свойств смешанных и индивидуальных гелей кремниевой кислоты, синтезированных при различных условиях;
- получить и проанализировать данные по изменению рН гелевой среды в индивидуальных гелях кремниевой кислоты и смешанных гелях кремниевой кислоты и оксигидрата иттрия;
- выявить особенности реологических свойств свежеприготовленных силикагелей;
- исследовать изменение сорбционной активности ксерогелей кремниевой кислоты при модифицировании их импульсным магнитным полем;
- провести микроскопическое исследование текстуры образцов силикагелей;
- исследовать структурное многообразие олигомеров кремниевой кислоты с использованием квантовохимического моделирования, основанного на комбинированной методологии.

**Научная новизна.** В диссертационной работе впервые:

- синтезированы по специально разработанной методике образцы смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата иттрия при различных соотношениях Y/Si, рН синтеза и общей концентрации гелеобразователей;
- получены оптические спектры гелей на основе кремниевой кислоты, зависящие от условий синтеза, максимумы поглощения в которых претерпевают bathochromный сдвиг с течением времени, изменением рН и концентрации гелеобразователя в растворе;
- предложено объяснение периодического изменения оптической плотности гелей на основе анализа колебательного характера процессов полимеризации в геле;
- получены и проанализированы периодические зависимости, характеризующие изменение во времени рН среды индивидуальных и смешанных гелей. Для определения рН гелевой среды использован специально разработанный метод, не разрушающий гель, основанный на измерении оптической плотности образцов при добавлении рН-индикатора;
- выявлен периодический характер зависимости динамической вязкости гелей при приложении деформации сдвига, что объяснено волнообразным характером гелеобразования данных образцов;
- выявлено, что воздействие импульсного магнитного поля на образцы воздушно-сухих силикагелей приводит к резкому повышению их сорбционной емкости с последующей релаксацией;
- исследования макромолекулярной структуры гидро- и ксерогелей кремниевой кислоты методами электронной и оптической микроскопии выявили, что текстура силикагеля проявляет себя как система переплетающихся вихревых колец «пейсмейкеров», и подтвердили наличие самоподобной структуры в гелях. Процесс созревания геля объяснен на основе автоволновой гипотезы формирования оксигидратных гелей;
- показана возможность существования в силикагеле олигомеров с небольшой степенью полимеризации, которые могут выступать в качестве элементов мезофазо-подобной структуры геля.

**Практическая ценность работы.** Работа не только вносит вклад в расширение теоретических взглядов на гелевое состояние вещества, но и позволяет выработать рекомендации для модификации различных сорбентов полимерной природы. По результатам выполненных исследований подана заявка на изобретение № 2005131402 «Способ получения сорбентов на основе ксерогеля кремниевой кислоты» Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г., Зиганшина К.Р., 11.05.2006.

**Апробация работы.** Материалы доложены и обсуждены на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физической химии твёрдого тела» (Екатеринбург, УГТУ–УПИ, октябрь 2005 г.), на X международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ» (Новосибирск, НГУ, сентябрь 2005 г.), на XV Всероссийской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»

(Екатеринбург, УрГУ, апрель 2005 г.), на международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии» (Екатеринбург, УГТУ–УПИ, октябрь – ноябрь 2006 г.).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 7 статьях и 5 тезисах докладов.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка использованных источников из 166 наименований, содержит 144 страниц общего текста, включая 66 рисунка и 6 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** представлен обзор литературных сведений, касающихся полимерной природы водорастворимых кремнезема и силикатов. В ней, в частности, освещаются вопросы получения, изучения и применения зелей и гелей кремнезема. Приводятся сведения по адсорбции различных соединений на кремнеземе и модифицированию его поверхности. Ранее исследователи при изучении различных свойств систем на основе кремнезема фиксировали периодические изменения различных физико-химических свойств, но не придавали этому значения и не объясняли механизм изменений.

С позиций представлений о неравновесных явлениях рассмотрены периодические изменения свойств и структуры силикагелей и других гелеобразных веществ от времени в зависимости от условий синтеза. Приведены сведения об автоволновых процессах, происходящих в подобных силикагелям системах. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов.

• Для синтеза силикагеля применена методика кислотного разложения метасиликата натрия, в которую внесены следующие изменения: исходные растворы нагревают перед синтезом до 50 °С; объём реактора варьируют от 0,05 л до 5 л. Исходные реактивы для получения геля – раствор метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и растворы кислот ( $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ). Все указанные реактивы имели квалификацию ЧДА и выше. К раствору кислоты при непрерывном перемешивании добавлялся раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  до необходимого значения pH среды. Контроль pH производили с помощью иономера И-120.2. Отношение молярных концентраций исходного раствора азотной или соляной кислоты к концентрации раствора метасиликата натрия выдерживали постоянным (2:1), а объёмное соотношение растворов – 1:1. Гели, полученные с помощью соляной кислоты, условно названы «хлоридными», а с помощью азотной – «нитратными». Условия синтеза (значения концентрации реактивов и pH синтеза и т.п.) находили для каждого вида проводимых экспериментов.

- Для синтеза смешанных гелей «кремниевая кислота – оксигидрат иттрия» разработана методика на основе методики получения индивидуальных силикагелей, включающая добавление соответствующей соли иттрия в раствор кислоты. Синтез проводили при варьировании концентраций реагентов, pH гелеобразующих растворов, соотношения соли иттрия и метасиликата натрия в исходных смесях.

Для получения геля использовали исходные реактивы: раствор метасиликата натрия с концентрацией 0,30 моль/л, раствор азотной кислоты с концентрацией 0,60 моль/л и нитрата иттрия с концентрацией 0,60 моль/л. К приготовленной смеси растворов  $\text{HNO}_3$  (15 мл) и  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  добавлялся раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  до достижения заданного pH. Приблизительное объемное отношение раствора соли иттрия к раствору метасиликата натрия составляло 1:5,5; 1:2,5; 1:1,5; 1:1; 1:0,7; 1:0,5. Проведено несколько серий экспериментов в двух параллелях при pH от 4,0 до 7,0 с шагом 0,5 и варьировании концентраций иттрия в получаемой смеси от 0,05 моль/л до 0,30 моль/л с шагом 0,05 моль/л. В течение экспериментов рабочие образцы сохраняли в темноте при постоянной температуре  $25,0 \pm 0,5$  °C закрытыми для предотвращения высыхания геля.

- Для определения pH гелевой среды смешанных и индивидуальных гелей использован специально разработанный метод, не разрушающий образец. В гель при синтезе добавляется pH-индикатор, не изменяющий окраску от присутствия ионов редкоземельных элементов. Оптическая плотность, вызываемая окраской индикатора, измеряется относительно такого же геля без индикатора на длине волны максимума поглощения индикатора, при которой сам гель практически не поглощает свет. Использовали индикатор бромфеноловый синий с концентрацией в геле 0,0002 моль/л. Оценку pH гелевой среды производили по градуировочному графику. Измерение оптической плотности производили с помощью спектрофотометра КФК-3.

В работе проведено две серии экспериментов в двух параллелях для образцов индивидуальных гелей кремниевой кислоты, синтезированных при значениях pH среды от 3,5 до 6,0 с шагом 0,5 и постоянной концентрации исходных растворов метасиликата натрия и азотной кислоты, составляющей 0,30 моль/л и 0,60 моль/л соответственно. Полученные смеси заливали в кварцевые кюветы с длиной рабочей области 10 мм.

Также проведено две серии экспериментов в двух параллелях для образцов смешанных гелей «кремниевая кислота – оксигидрат иттрия», синтезированных при pH среды от 4,0 до 7,0 с шагом 0,5 и варьировании концентраций иттрия в получаемой смеси от 0,05 моль/л до 0,30 моль/л с шагом 0,05 моль/л в кюветах 1,0 и 3,0 мм.

В течение эксперимента все рабочие образцы сохраняли в темноте при постоянной температуре  $25,0 \pm 0,5$  °C герметично закрытыми для предотвращения высыхания геля.

- Для определения спектральных характеристик гелей в процессе их формирования применен стандартный турбидиметрический метод измерения оптической плотности относительно дистиллированной воды с помощью фотометра КФК-3 в кюветах разной длины. В течение эксперимента рабочие образцы сохраняли в тем-

кюветах разной длины. В течение эксперимента рабочие образцы сохраняли в темноте при постоянной температуре  $25,0 \pm 0,5$  °C и закрывали для предотвращения высыхания геля.

Проведено три серии экспериментов в двух параллелях при значениях pH синтеза «нитратных» и «хлоридных» индивидуальных гелей кремниевой кислоты от 5,0 до 5,5 и различных концентрациях исходных растворов метасиликата натрия (0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 моль/л) и, соответственно, азотной либо соляной кислот (0,10, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80 моль/л), а также несколько серий экспериментов в двух параллелях при значениях pH синтеза «нитратных» гелей от 3,5 до 7,5 с шагом 0,5 и постоянной концентрации исходных растворов: метасиликата натрия – 0,30 моль/л и азотной кислоты – 0,60 моль/л. Полученные смеси заливали в кварцевые кюветы с длиной рабочей области 20 мм, закрывали пробками и выдерживали в темноте до затвердевания геля.

Получен ряд зависимостей вида  $A = f(\lambda)$ , где  $A$  – оптическая плотность геля,  $\lambda$  – величина длины волны падающего света в нанометрах (шаг 2 нм). Также получен ряд зависимостей вида  $A = f(t)$ , где  $t$  – время измерений в минутах. В последнем случае оптическую плотность измеряли при длине волны максимума поглощения ежеминутно в течение часа через сутки после синтеза геля и т.д.

Также как и для индивидуальных силикагелей, получены спектральные зависимости для смешанных гелей «кремниевая кислота – оксигидрат иттрия». Проведено две серии экспериментов для образцов, синтезированных при pH среды от 4,0 до 7,0 с шагом 0,5 и варьировании концентраций иттрия в получаемой смеси от 0,05 моль/л до 0,30 моль/л с шагом 0,05 моль/л в кюветах 1,0 и 3,0 мм при постоянном количестве  $\text{HNO}_3$ .

- Для модификации свойств силикагеля применена обработка образца импульсным (3 Гц) магнитным полем.

Образцы гидрогелей кремниевой кислоты, синтезированные при различных исходных концентрациях метасиликата натрия и постоянном значении pH среды гелей, закрывали пробками и сохраняли в темноте до затвердевания геля, предохраняя от испарения, после чего медленно сушили в течение 3...6 месяцев. Образцы подвергали процедуре декриптации, заключающейся в помещении ксерогеля в 5-кратный объем дистиллированной воды на 24 часа, декантации и последующей сушке при комнатной температуре на воздухе. При этом происходит растрескивание и выявление рельефа текстуры геля. Полученные образцы диспергировали, получая фракцию 0,3...1,25 мм.

Концентрацию исходного раствора метасиликата натрия изменяли от 0,10 до 0,50 моль/л с шагом 0,10 моль/л, а азотной кислоты соответственно от 0,20 до 1,00 моль/л с шагом 0,20 моль/л при значениях pH геля от 5,0 до 6,0.

Исследовали изотермическое концентрационное равновесие образцов силикагелей в растворах хлорида кальция до воздействия и через различное время после воздействия импульсного магнитного поля в виде функциональной зависимости  $\Gamma = f(\text{Cp})$  (где  $\Gamma$  – удельная сорбция ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , ммоль/г,  $\text{Cp}$  – их равновесная концентрация в

системе): Интервал изменения концентраций сорбата 0,05...0,5 моль/л с шагом 0,05 моль/л. Значение pH сорбата: 5,5...6,5. Ионная сила в растворах сорбата различной концентрации поддерживалась постоянной путём введения раствора фонового электролита – 1,5 моль/л раствора хлорида калия. Навески воздушно-сухого силикагеля массой  $5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-7}$  кг приводили в контакт с 25 мл сорбата при перемешивании на встряхивателе в течение 24 часов.

Концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  определяли стандартным комплексонометрическим методом титрования с помощью трилона Б. Ошибки вычисляли с использованием распределения Стьюдента с доверительной вероятностью 95 %.

Импульсное магнитное поле создавали специально сконструированным для проведения данных исследований прибором. Частота импульсов магнитного поля составляла 3 Гц, время воздействия поля на воздушно-сухой образец – 3 часа.

• Зависимость динамической вязкости свежеприготовленных гелей от времени в процессе измерения определяли на ротационном вискозиметре «Reotest-2». Измерения проводили с интервалом в одну минуту в течение семи часов.

«Нитратные» гели кремниевой кислоты синтезировали при различных концентрациях исходного раствора метасиликата натрия – 0,30 моль/л и 0,40 моль/л (исходные концентрации азотной кислоты 0,60 моль/л и 0,80 моль/л соответственно) и постоянном значении pH среды – 5,5, помещали в систему коаксиальных цилиндров объёмом 10 мл. Для изучения влияния скорости деформации на вязкостные свойства силикагелей проведено воздействие на образцы двадцати четырёх различных скоростей сдвига при постоянном времени экспозиции. По полученным данным построены зависимости динамической вязкости гелей от времени.

• Микроскопическое исследование гелей проведено стандартными методами в проходящем и отражённом свете на микроскопе «Ахиорпан», а электронно-микроскопическое – РЭМ «Philips XL-30». Для проведения исследований текстуры образцов силикагелей синтезированы гидро- и ксерогели. Приготовление гидрогелей: концентрацию исходных растворов выдерживали постоянной: метасиликата натрия – 0,30 моль/л, азотной кислоты – 0,60 моль/л, значения pH среды изменяли от 3,5 до 7,5 с шагом 0,5. Приготовление ксерогелей: концентрацию исходного раствора метасиликата натрия изменяли от 0,10 до 0,50 моль/л с шагом 0,10 моль/л, а азотной кислоты соответственно от 0,20 до 1,00 моль/л с шагом 0,20 моль/л при значениях pH синтеза от 5,0 до 6,0. Полученные смеси выдерживали в темноте до затвердевания 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 5-кратный объём дистиллированной воды на 24 часа, декантации и последующей сушке при комнатной температуре на воздухе. При этом происходит растрескивание и выявление рельефа текстуры геля. Для проведения исследований приготовлены также аншлифы силикагелей по методике аналогичной пробоподготовке образцов огнеупоров.

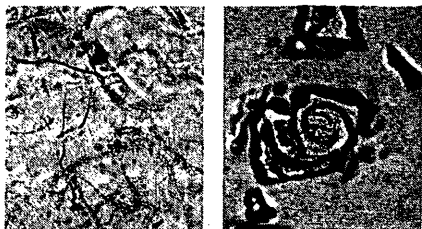
• Для исследования структурного многообразия олигомеров применена комбинированная методология, включающая вероятностное моделирование структуры с



с помощью генетического алгоритма MOPS с последующей оптимизацией *ab initio* (RHF STO-NG) в среде GAMESS. Расчеты теплоты образования проведены в GAMESS *ab initio* (STO-NG).

**В третьей главе** описаны исследования макромолекулярной структуры гидро- и ксерогелей кремниевой кислоты методами электронной и оптической микроскопии. Рассмотрены общие закономерности образования и разрушения силикагелей.

В силикагелях структурообразование происходило при воздушно-сухой сушке при комнатной температуре в статических условиях, что привело к образованию рентгеноаморфного и в тоже время анизотропного ксерогеля, обладающего некристаллической, но в то же время определенным образом упорядоченной структуры, о чем свидетельствуют сфотографированные спиральные образования и раковистые изломы (рисунки 1, 2, 3, 4, 5).

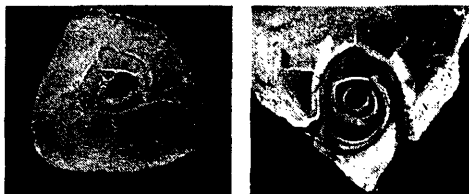


а)

б)

а) гидрогель кремниевой кислоты (концентрация исходного раствора метасиликата натрия 0,3 М, рН синтеза 4,0); б) микрообласти, образовавшиеся в нем через 2 часа воздушной сушки

Рисунок 1 – Оптические фотографии образцов в проходящем свете (увеличение  $\times 200$ )



а)

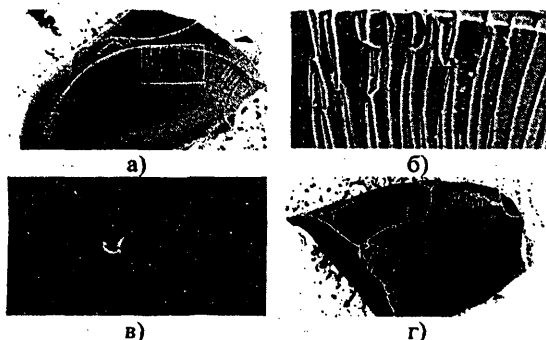
б)

Условия синтеза ксерогеля: а) концентрация исходного раствора метасиликата натрия 0,2 М, рН синтеза 5,3, сушка на воздухе 6 месяцев; б) концентрация исходного раствора метасиликата натрия 0,3 М, рН синтеза 5,0, сушка на воздухе 6 месяцев

Рисунок 2 – Фотоснимки воздушно-сухих образцов силикагелей до декриптации

Обнаружено, что, как и в кристаллах, разрушение аморфных гелей может быть хрупким или вязким. На рисунке 5 показаны типичные поверхности хрупкого и вязкого разрушения силикагелей. Приведен фотоснимок образца ксерогеля кремниевой кислоты (рисунок 5–(а)), полученного при концентрации исходного раствора метасиликата натрия 0,4 моль/л, рН синтеза геля 5,7 и сушке на воздухе в течение шести месяцев после проведения декриптации с помощью воды без приложения механической нагрузки. Система переплетающихся фрактальных волнообразных ступеней, подобных извилистым руслам рек, свидетельствует о хрупком разрушении вещества. На рисунке 5–(б) показан фотоснимок образца гидрогеля кремниевой кислоты, полученного при концентрации исходного раствора метасиликата натрия 0,4 моль/л и рН синтеза 5,7 при сушке на воздухе в течение двух часов. Картина разру-

шения свидетельствует о вязком состоянии вещества. Таким образом, при сушке геля происходит переход из вязкого в хрупкое состояние с затвердеванием образующихся агрегатов (микрообластей).



а) увеличение  $\times 32$ , б) увеличение участка (а)  $\times 125$ , в) увеличение  $\times 127$ , г) увеличение  $\times 23$ . Условия синтеза ксерогеля: концентрация исходного раствора метасиликата натрия 0,4 М, рН синтеза 5,7, сушка на воздухе 6 месяцев, декриптация

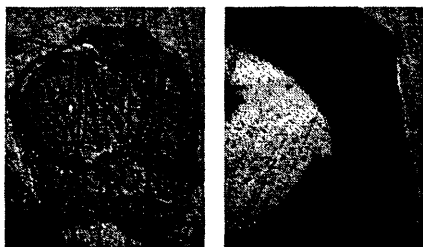
Рисунок 3 – Фотографии образцов ксерогеля, полученные с помощью растрового электронного микроскопа в режиме отраженных электронов

Волнообразные ступени (рисунок 5–(а)) не являются гладкими бесструктурными образованиями, а имеют сложную внутреннюю структуру, в виде системы более мелких поперечных ступеней, подобных ручьям, впадающим в реки. Фотографии силикагелей (рисунок 3) свидетельствуют о том, что агрегаты имеют спирально упорядоченную структуру, и позволяют предположить, что при образовании геля они складывались в спираль больших размеров при участии воды. О существовании самоподобной структуры свидетельствуют ярко выраженные спиральные образования в гидрогеле (рисунок 1) и образования, изображенные на фотографиях макроструктуры ксерогеля

до проведения декриптации (рисунок 2). Следовательно, наблюдаемые «реки» и «ручьи» – это не что иное, как текстурное выражение данных спиральных образований. Подобные формы макрообразований характерны для автоволновых или возбудимых сред.

На основе автоволновой гипотезы можно предположить, что при созревании геля возникающий автоволновый процесс приводит к образованию вращающихся спиральных волн и взаимному переплетению вихревых колец. Возможно, возникает режим порождения бегущих волн «водителями ритма» («пейсмейкерами») – локализованными областями автоколебательной среды, где частота колебаний выше, чем в окружающем пространстве. В процессе затвердевания геля происходит самопроизвольное волнообразное колебание плотности среды, приводящее к образованию вращающихся спиральных волн и проявляющееся в виде пространственного вихря.

Следовательно, при затвердевании силикагеля идет формирование и взаимное переплетение вихревых колец, а при декриптации ксерогеля кремниевой кислоты без приложения механического напряжения произошло растрескивание геля вдоль вихревых линий на микродомены.

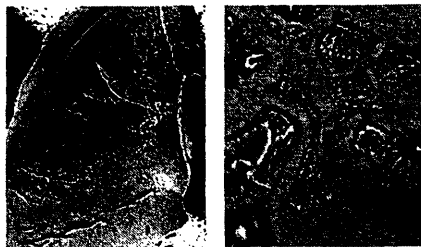


а)

б)

Условия синтеза: концентрация исходного раствора метасиликата натрия 0,4 М, рН синтеза 5,7, сушка на воздухе 6 месяцев, декриптация

Рисунок 4 – Оптические фотографии аншлифа ксерогеля в режиме отраженного света (увеличение  $\times 50$ )



а)

б)

а) растровая электронная микроскопия ксерогеля в режиме отраженных электронов (увеличение  $\times 69$ ); б) оптическая микроскопия гидрогеля в режиме отраженного света (увеличение  $\times 100$ )

Рисунок 5 – Картины хрупкого (а) и вязкого (б) разрушения силикагеля

Вращающаяся спиральная волна в трехмерном пространстве образует сложные вихревые кольца, являющиеся структурными единицами геля. Выявленная неоднородность структуры гелей отражается на различных физико-химических свойствах гелей на основе кремниевой кислоты.

*Четвертая глава* описывает выявленные закономерности при исследовании оптических характеристик и изменений рН среды гелей на основе кремниевой кислоты.

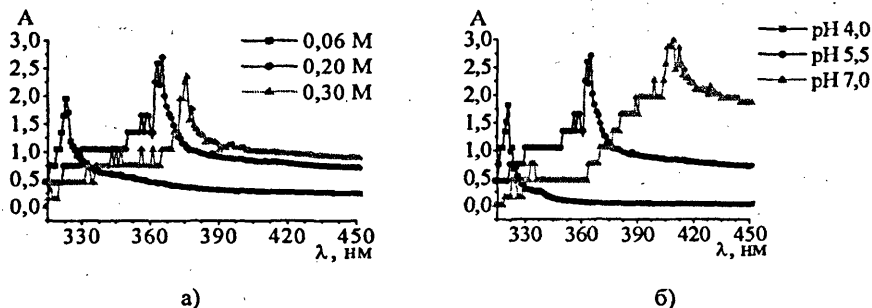
В связи с широким применением систем на основе кремнезема в различных областях большое развитие получило химическое модифицирование поверхности дисперсного кремнезема, что дает возможность направленно изменять адсорбционные свойства и технологические характеристики синтезируемых материалов. Для понимания и описания механизмов изменения свойств необходимо изучать природу взаимодействия различных веществ с поверхностью кремнезема. Обычно основными факторами представляются пористая структура и химия поверхности кремнеземных частиц. Поэтому для выяснения влияния ионов на формообразование, синтезированы гели кремниевой кислоты, смешанные с оксигидратом иттрия.

Получены данные об оптических характеристиках индивидуальных силикагелей, а также смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата иттрия и проведено их сравнение. На всех спектрах наблюдаются максимумы оптической плотности, которые периодически изменяют амплитуду с течением времени. Спектральная кривая гелей может складываться из квантовой и неквантовой составляющей. Первая обусловлена электронными переходами на сопряженных связях, вторая связана с дифракцией света на мезофазоподобных фрагментах. Отсутствие широких полос поглощения говорит о том, что в проведенных экспериментах оптические эффекты, связанные с рассеянием света на мезофазоподобных областях гелевой структуры, либо слишком малы, либо присутствуют в другой области спектра. Поглощение све-

та в спектрах силикагелей происходит главным образом из-за электронных переходов в полимерных цепочках кремниевой кислоты.

Если считать, что образовавшийся гель состоит из спиральных образований разного размера и бесструктурных гелевых агрегатов, то максимумы на кривой поглощения света соответствуют определенным размерам «пейсмейкеров». Также одной из причин наличия максимумов и минимумов оптической плотности может быть поглощение и испускание электромагнитного излучения, обусловленное процессами полимеризации-деструкции (коагуляции-пептизации) и обмена молекулами воды, в ходе которого происходит переход молекул воды из межмицеллярной фазы в мицеллы и наоборот.

На экспериментальных спектрах смешанных гелей наблюдается bathochромный сдвиг полос поглощения с ростом pH гелевой среды и соотношения Y/Si, а также с течением времени (рисунки 6 и 7-(а)).

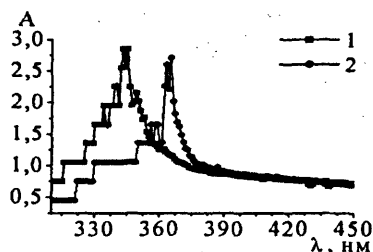


Условия синтеза: а) pH синтеза 5,5; варьирование концентрации иттрия в гелеобразующей смеси; возраст образцов 10 суток; кювета 3 мм; б) концентрация иттрия в гелеобразующей смеси 0,20 М; варьирование pH синтеза; возраст образцов 10 суток; кювета 3 мм

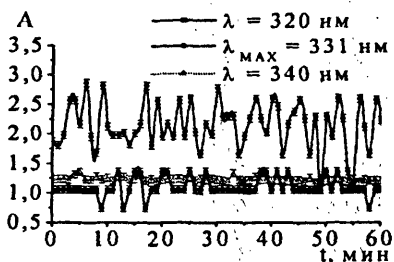
Рисунок 6 – Спектры поглощения смешанных гелей «кремниевая кислота – оксигидрат иттрия»

Для индивидуальных гелей в отличие от смешанных bathochромный сдвиг на спектрах зависит только от концентрации исходных растворов (рисунок 8). Сделано предположение, что переход из вязкого в хрупкое состояние в смешанных гелях протекает значительно быстрее, поэтому для их образцов bathochромный сдвиг максимума во времени зафиксирован (рисунок 7-(а)), что не наблюдалось для индивидуальных гелей из-за недостаточной протяженности исследований. Набор и размер структурообразующих элементов геля во времени меняется, что отражается на динамике спектров.

Обнаруженное расширение спектрального диапазона полос поглощения смешанного геля по сравнению с диапазоном для индивидуальных гелей, увеличение числа полос при повышении концентрации гелеобразователя в индивидуальных гелях и при увеличении соотношения Y/Si в гелевой среде смешанных гелей, вероятно, связаны с ростом структурно-морфологического разнообразия надмолекулярных образований («пейсмейкеров») вследствие ускорения происходящих реакций полимеризации-деструкции.



а)



б)

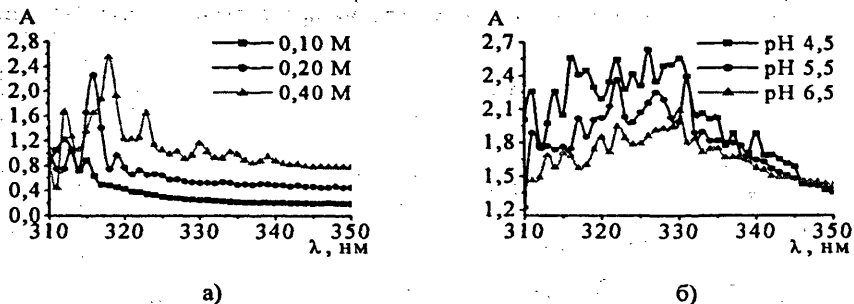
а) Батохромный сдвиг спектра смешанного геля: 1 – возраст образцов 3 суток, 2 – возраст образцов 10 суток. Условия синтеза: рН синтеза 5,5, концентрация иттрия 0,2 М, кювета 3 мм. б) Кинетика колебаний оптической плотности силикагеля. Условия синтеза: рН синтеза 5,1, концентрация метасиликата натрия 0,2 М, кювета 20 мм, возраст образца 18 суток

Рисунок 7 – Изменение оптических характеристик гелей во времени

Как для индивидуальных, так и для смешанных гелей экспериментально получены периодические кинетические зависимости оптической плотности в максимуме поглощения (рисунок 7–(б)). Теоретические исследования показали, что именно изменение концентрации дисперсной фазы определяет колебательный характер изменения оптической плотности геля.

В ходе эксперимента выявлены отличия спектров поглощения индивидуальных гелей, полученных с помощью разных кислот. При одной и той же концентрации гелеобразователей «нитратного» и «хлоридного» гелей диапазон длин волн, в котором наблюдаются максимумы, а также количество наблюдаемых максимумов меньше у «хлоридного» геля (таблица 1). Такая разница в спектральных свойствах гелей, в которых присутствуют разные примесные анионы, вызывается разной сорбционной способностью ионов нитрата и хлорида на полимерах кремниевой кислоты. Согласно ранее выдвинутой модели, в реакциях формообразования гелей принимают участие все присутствующие в среде ионы (их вклад в процесс тем выше, чем выше их сорбционная способность). Опубликованные ранее данные свидетельствуют о высокой сорбции хлорид-иона на поликремневой кислоте по сравнению с нитрат-ионом. В процессе формирования геля хлорид-ион, сорбируясь на активных центрах, понижает как число активных концевых групп, так и их реакционную способность из-за стерических препятствий. В результате этого замедляются реакции по-

лимеризации, уменьшается разнообразие структурообразующих элементов. В геле формируются «пейсмейкеры», образованные олигомерами кремниевой кислоты с более низкой степенью полимеризации. Этот фактор проявляется на спектрах «хлоридных» гелей, уменьшая число полос поглощения и смещая их в более коротковолновую область.



Условия синтеза: а) pH синтеза 5,1; варьирование концентрации раствора метасиликата натрия; возраст образцов 8 суток; кювета 10 мм; б) концентрация метасиликата натрия 0,3 М; варьирование pH синтеза; возраст образцов 22 суток; кювета 20 мм.

Рисунок 8 – Спектры поглощения индивидуальных гелей кремниевой кислоты.

Таблица 1 – Длины волн максимумов оптической плотности для «хлоридного» и «нитратного» гелей при pH синтеза 5,1

С, моль/л		λ <sub>МАХ</sub> , нм										
«хлоридный» гель												
0,05	312	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,10	312	315	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,20	313	316	319	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,30	313	316	318	320	—	—	—	—	—	—	—	—
0,40	312	318	323	330	334	339	—	—	—	—	—	—
«нитратный» гель												
0,05	315	320	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,10	311	317	324	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,20	312	324	329	331	333	—	—	—	—	—	—	—
0,30	320	325	327	330	336	338	341	343	354	—	—	—
0,40	315	319	326	328	334	341	343	346	348	352	354	—

Получены и проанализированы данные по изменению кислотности гелевой среды в индивидуальных силикагелях и смешанных гелях «кремниевая кислота – оксигидрат иттрия». Экспериментальные зависимости pH гелевой среды от времени имеют периодический характер для всех образцов (рисунки 9, 10).

Однако амплитуды колебаний кислотности смешанных гелей (рисунок 9) на порядок превышают амплитуды колебаний pH среды для индивидуальных силикагелей (рисунок 10). Подобный эффект вызывается большей интенсивностью образова-

зования сорбционных комплексов ионов иттрия на поликремниевой кислоте и количеством вовлеченных в процесс ионов, моно- и олигомеров.

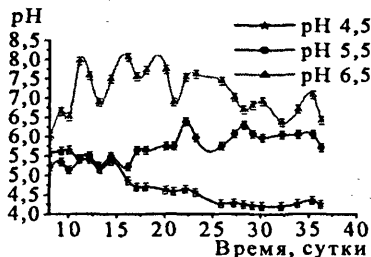


Рисунок 9 – Изменение pH среды смешанного геля во времени (оцененное индикаторным методом) при концентрации иттрия 0,2 М и различных pH среды при синтезе

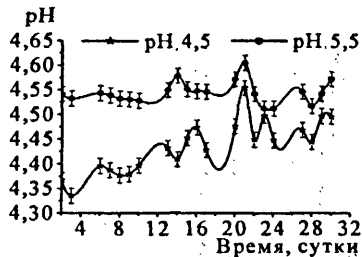


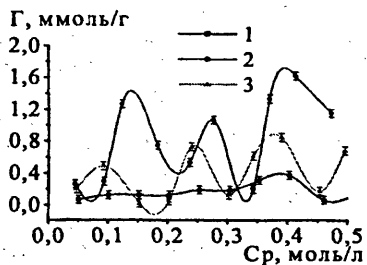
Рисунок 10 – Изменение pH среды индивидуального геля во времени (оцененное индикаторным методом) при концентрации метасиликата натрия 0,3 М и различных pH среды при синтезе

Косвенно подтверждено, что в геле наблюдается периодическое образование-разрушение адсорбционных комплексов олигомеров кремниевой кислоты со всеми ионами, находящимися в гелевой среде, в том числе определяющими кислотность этой среды. Это связывание ионов регулирует потоки вещества в геле и формирование структуры гелевых агрегатов. Обнаруженное отличие физико-химических свойств смешанных и индивидуальных гелей указывает, в свою очередь, на различную сорбционную способность гелей, в которых присутствуют разные примесные ионы.

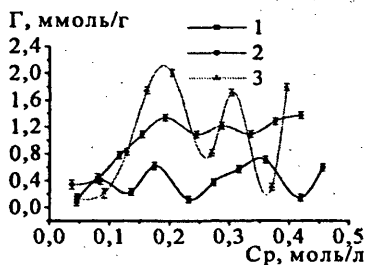
**Пятая глава** посвящена исследованию сорбционных процессов, протекающих в твердых высушенных образцах гелей кремниевой кислоты и влиянию импульсного магнитного поля (ИМП) как одного из параметров синтеза на сорбционные свойства ксерогелей. Результаты сопоставлены с данными квантовохимических расчетов вероятных структур олигомеров кремниевой кислоты, высказаны предположения о причинах изменения сорбционной активности образцов.

В ходе работы установлено влияние импульсного магнитного поля на сорбционные свойства гелей, которое проявляется в увеличении сорбционной способности образцов после воздействия поля (рисунок 11). Резкое увеличение сорбции ионов кальция гелем можно объяснить эффектом активации спиральной полимерной цепи кремниевой кислоты под влиянием внешнего магнитного поля и ее релаксацией после прекращения его воздействия. При этом изменения в строении геля ведут к процессам деструкции-полимеризации матрицы силикагеля, которые, в свою очередь, вызывают изменения количества сорбционно-активных центров. Подобный волнообразный характер структурообразования гелей отражается на концентрационных изотермах сорбции, которые приобретают периодический характер. Воздей-

ствии поля, вероятно, приводит к разрыву полимерных цепочек. Мостиковые ольвязи разрушаются и становятся конечными ОН-группами. Так как именно конечные группы являются наиболее активными адсорбционными центрами в полимерном оксигидрате, увеличивается сорбционная активность геля. Такое поведение гелевой фазы является обратимым – при прекращении воздействия внешнего поля на образец среда через некоторое время релаксирует (происходит преимущественно полимеризация), что со временем проявляется в снижении сорбционной активности силикагеля практически до начальных значений (рисунк 11–(а)).



а)



б)

Условия синтеза: рН синтеза 6,3, концентрация метасиликата натрия 0,5 М. 1 – до воздействия импульсного магнитного поля (ИМП); 2 – сразу после воздействия ИМП ( $\nu = 3$  Гц,  $t = 3$  ч); 3 – через 12 суток после воздействия ИМП

Условия синтеза: рН синтеза 5,0, концентрация метасиликата натрия 0,3 М. 1 – до воздействия импульсного магнитного поля (ИМП); 2 – сразу после воздействия ИМП ( $\nu = 3$  Гц,  $t = 3$  ч); 3 – повторное воздействие ИМП

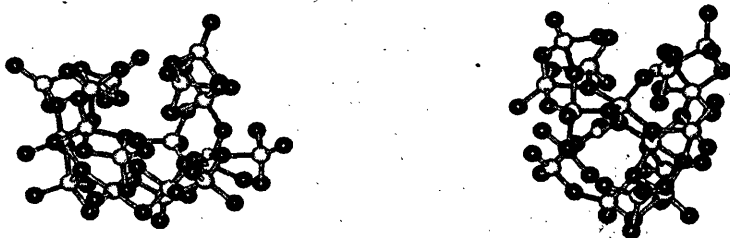
Рисунок 11 – Изотермы сорбции ионов кальция силикагелем

После повторного воздействия ИМП (рисунк 11–(б)) с теми же характеристиками на тот же образец происходит возрастание сорбции ионов кальция по сравнению с изотермами после первичного воздействия. Вероятно, это объясняется аддитивностью эффекта действия поля. Можно предположить, что первичное поле привело к раскручиванию внешних спиралей и сделало более восприимчивыми к воздействию поля внутренние спирали, у которых после повторного воздействия поля увеличилось межвитковое расстояние, появилось много новых активных сорбционных центров, бывших ранее внутри микроструктуры частицы, и сорбционная активность гелей возросла. По прошествии некоторого периода времени, как и после первичного облучения, наблюдается эффект релаксации.

В результате квантовохимических расчетов получены теоретические структуры олигомеров кремниевой кислоты, наиболее вероятные для водной среды как растворителя, причем как с участием в структурировании молекул воды, так и без них. Расчеты проводились путем пошагового добавления к олигомерному агрегату мономера кремниевой кислоты, а также воды. Сначала проводили вероятностное моделирование возникающей структуры с помощью усовершенствованного алгоритма расчетов агрегации частиц MOPS, а затем полученный агрегат оптимизирова-



вали методом *ab initio* в среде GAMESS (минимальный базис STO-3G). Проведен компьютерный расчет структур олигомеров силикагеля с участием ортокремниевой и метакремниевой кислот (в качестве мономера) и воды (как в качестве растворителя, так и в качестве структурообразующего элемента). Мольные доли мономеров составляли в трех сериях расчетов  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-1}$  по отношению к конечной структуре, включающей растворитель, а число звеньев олигомера 2...18. Выявлено, что «разбавленным» гелям присуще плоское и правильное расположение звеньев, «дисковая» структура, большая степень полимеризации. «Разбавленные» гели способны к дальнейшей перестройке внутренней структуры олигомеров в сторону упорядоченного мезофазоподобного состояния. В «концентрированном» геле агрегаты имеют большее число поперечных связей между полимерными цепями и менее упорядоченную структуру. Примеры рассчитанных структур показаны на рисунке 12. Ранее высказывались предположения, что гель кремниевой кислоты может быть образован преимущественно циклическими олигомерами из-за близости расположения активных концевых Si-OH групп в тримерах и тетрамерах. Расчеты с учетом влияния растворителя и конформационного разнообразия поликремниевой кислоты указали на вероятностный характер данного утверждения. Теоретически показано, что кольцеобразные агрегаты могут образоваться только в высококонцентрированном геле с помощью водородных и ол-связей. В основном же присутствуют как разомкнутые цепи в виде трехмерной спирали, так и цепи со множеством разветвлений. Наиболее распространены следующие типы связей между мономерами: оксо- и ол-связь, две ол-связи. Весь агрегат представляет собой олигомер в виде «клубка», более компактного и связанного в более концентрированном геле. Координационное число кремния у центральных атомов агрегата возрастает до 5, а у некоторых до 6, что подтверждает данные о том, что пятикоординированный кремний является необходимым переходным состоянием при формировании сухого силикагеля из гидрогеля.



○ – кремний, ● – кислород, водород для удобства восприятия не показан. а) мольная доля 0,01; число мономерных единиц 17; б) мольная доля 0,1; число мономерных единиц 16

Рисунок 12 – Оптимизированные структуры олигомеров метакремниевой кислоты

Расчеты взаимодействия мономеров с участием молекул воды указывают на то, что в более «концентрированных» гелях вода принимает активное участие в

формировании олигомерных цепочек, структура которых более ажурная, с большим числом разветвлений. Полимерные цепи в «разбавленных» гелях более плоские, вода либо уходит на периферию агрегата, либо заполняет межслоевое пространство. Поэтому в таких гелях формируется более правильная мезофазоподобная система агрегатов, и они обладают большей сорбционной способностью.

Оценка энергии образования неоптимизированных структур по алгоритму MOPS показала, что наблюдается практически симбатное изменение устойчивости полученных агрегатов в зависимости от числа мономеров в них. Расчет теплоты образования агрегатов выявил, что существуют устойчивые структуры, состоящие из 5 или 7 мономеров (для ортокремниевой кислоты) или 6, 10, 11, 13, 15 и 17 мономеров (для метакремниевой кислоты). Соответствующие образования должны являться основными элементарными звеньями при формировании самоподобной системы гелевых агрегатов и перестраиваться под действием магнитного поля, что в свою очередь влияет на сорбционную активность образцов.

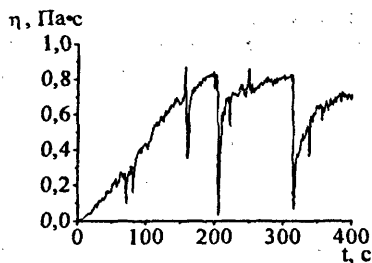
В шестой главе показано изменение динамической вязкости гелей при приложении деформации сдвига, что позволило внести некоторые уточнения в модель формообразования сорбентов на основе кремниевой кислоты.

Для выявления механизмов структурирования геля исследована динамическая вязкость гидрогелей кремниевой кислоты во времени. Полученные зависимости имеют ярко выраженный периодический характер, что, вероятно, обусловлено конформационным изменением строения геля (рисунок 13). Если предположить, что колебания вязкости обусловлены изменением структуры, то, очевидно, что структурные превращения также происходят периодически. Аналогичная особенность структурных изменений с течением времени ранее обнаружена реологическими исследованиями геля оксигидрата иттрия.

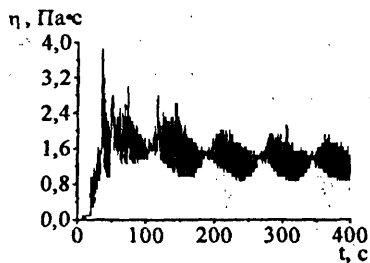
Рассмотренные зависимости показали, что через определенные промежутки времени происходит резкий скачок вязкости, за которым следует период с относительно постоянным значением. Периодические кинетические зависимости, вероятно, следует отнести к периодическому, дискретному характеру процесса полимеризации геля. На это указывает и расчет теплоты образования агрегатов для гелей кремниевой кислоты, приведенный выше. Подобный характер полимеризации характерен только для неравновесных, открытых термодинамических систем, каковыми являются гели. Поскольку процессы полимеризации происходят дискретно, то на кинетических кривых, показывающих зависимость вязкости геля от времени экспозиции, изменение вязкости происходит скачкообразно. На каждой «ступени» в геле преобладает один из видов полимерных фрагментов матрицы.

Причину периодического изменения вязкости в зависимости от времени при различных скоростях сдвига можно объяснить двояко. С одной стороны, явлениями полимеризации, структурирования и последующего разрушения составляющих геля, которые развиваются в результате приложения некоторого порогового сдвигового напряжения. С другой стороны, в сформировавшейся системе геля уже есть некоторая начальная концентрационная дифференциация вещества, на фоне которой и раз-

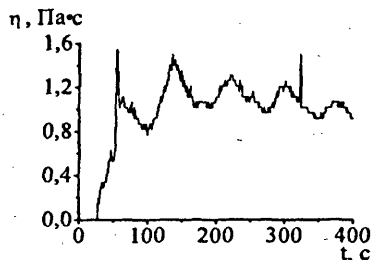
развивается последующая полимеризация. По-видимому, периодическое резкое изменение вязкости происходит из-за изменения формы агломератов, увеличения или уменьшения их размеров, что приводит, например, к проскальзыванию данных областей между цилиндрами вискозиметра.



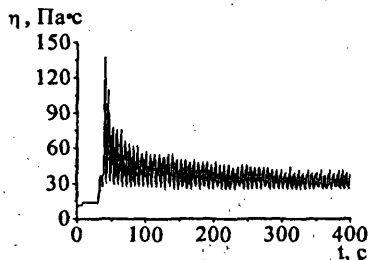
а)



б)



в)



г)

Условия синтеза: pH 5,5; а) концентрация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,4 М; скорость сдвига  $\gamma = 729,0 \text{ с}^{-1}$ ; б) концентрация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,4 М; скорость сдвига  $\gamma = 13,5 \text{ с}^{-1}$ ; в) концентрация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,4 М; скорость сдвига  $\gamma = 27,0 \text{ с}^{-1}$ ; г) концентрация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,3 М; скорость сдвига  $\gamma = 4,5 \text{ с}^{-1}$

Рисунок 13 – Зависимость динамической вязкости геля от времени

Формирование матрицы силикагеля протекает по автоволновому механизму, при этом в бесструктурной коллоидной среде возникают спиралевидные образования – «пейсмейкеры», обладающие свойством самоподобия, при этом образующийся гель состоит из спиральных образований разного размера и бесструктурных гелевых агрегатов (олигомерных частиц без выраженной упорядоченности). Следовательно, периодическое изменение вязкости со временем – это отражение периодической перестройки структуры геля от одних преобладающих типов «пейсмейкеров» к другим. Полученные изменения являются следствием реальных процессов: деструкции-полимеризации полимерной матрицы, перераспределения межмицеллярной и структурной воды в гелях, надмолекулярных перестроек, детали которых необходи-

мо подробно исследовать другими методами, например термогравиметрическими, ЯМР.

На полученных зависимостях (рисунок 13) отображены четыре типа характерных сложных зависимостей, встречающихся при различных концентрациях гелеобразователей и различных скоростях сдвига. Это позволяет предположить создание условий для формирования «пейсмейкеров» четырёх определённых конечных типоразмеров в зависимости от условий синтеза. Хотя колебания вязкости в данных экспериментах происходят, казалось бы, иррегулярно, непредсказуемо и случайно, но они позволяют предположить, что такие пульсации отражают изменение размеров реальных структурных элементов геля.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проанализирован генезис формообразования свежеприготовленных и воздушно-сухих гелей кремниевой кислоты. Доказано аморфное анизотропное состояние силикагелей. Обнаружено, что структурными единицами геля являются сложные вихревые кольца – «пейсмейкеры», образуемые вращающейся спиральной волной в трехмерном пространстве и обладающие свойством самоподобия.

2. Разработана методика синтеза смешанных гелей кремниевой кислоты (на основе методики получения индивидуальных силикагелей), заключающаяся в добавлении соли иттрия в исходный раствор кислоты. Стандартным турбидиметрическим методом измерения оптической плотности геля получены спектральные характеристики смешанных и индивидуальных гелей в динамике. Для определения pH среды гелей использован специально разработанный индикаторный метод, не разрушающий гелевую среду. Проведено сравнение спектров поглощения и временных зависимостей pH среды смешанных и индивидуальных гелей, которое подтверждает возможности ранее созданной полуколичественной модели формообразования геля как структуры «пейсмейкеров» в плане её применимости к разным типам гелей и сходства механизмов формообразования таких гелей.

3. Сопоставление результатов экспериментов по изучению сорбционной активности силикагелей с данными компьютерных расчетов олигомерных структур показало способность геля как самоподобной системы «пейсмейкеров» к перестройке под действием магнитного поля. Установлено, что воздействие импульсного магнитного поля повышает сорбционную активность силикагелей. Этот эффект можно объяснить увеличением шага спирали под влиянием внешнего поля. При этом становятся доступными сорбционные центры, находившиеся внутри гелевых агрегатов. Такое поведение гелевой фазы является обратимым – при прекращении действия внешнего поля на образец среда через некоторое время релаксирует, что проявляется в снижении сорбционной активности силикагеля практически до начальных значений.

4. Выявлен периодический характер зависимости динамической вязкости гелей от времени при приложении деформации сдвига. Выдвинуто предположение, что чередование локальных максимумов и минимумов на кривой динамической вяз-

вязкости и резких скачков вязкости соответствует структурным трансформациям изначально существующих в геле спиральных локализованных областей («пейскейкеров») и перераспределению межмицеллярной и структурной воды в гелях в результате приложения некоторого порогового сдвигового напряжения. Предположено создание условий под воздействием деформации сдвига, способствующих формированию «пейскейкеров» четырёх определённых конечных размеров.

5. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования физико-химических свойств позволяют более полно представить процессы гелеобразования с целью модификации структуры для повышения сорбционных характеристик сорбентов на основе гелей кремниевой кислоты.

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

1. Зиганшина К.Р. Реологические свойства гелей кремниевой кислоты / Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук, К.Р. Зиганшина, К.И. Носов // Материалы X международной экологической студенческой конференции: Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ. – Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т, 2005. – С. 130.

2. Зиганшина К.Р. Влияние магнитных полей на свойства оксигидратных гелей элементов / Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, И.Ю. Апаликова, Е.П. Юдина, К.Р. Зиганшина // Новые химические технологии: Производство и применение: Сборник статей VII Всероссийской научно-технической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2005. – С. 109-111.

3. Зиганшина К.Р. Новые способы синтеза неорганических сорбентов / Крупнова Т.Г., Юдина Е.П., Зиганшина К.Р., Маркус М.В., Кошчева И.Н., Носов К.И. // Экология и безопасность жизнедеятельности: Сборник материалов V Международной научно-практической конференции. – Пенза: РИО ПГСХА, 2005. – С. 147-148.

4. Зиганшина К.Р. Особенности оптических свойств гелей кремниевой кислоты / Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук, К.Р. Зиганшина // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004. – № 1. – С. 143-148.

5. Зиганшина К.Р. Периодичность изменения кислотности среды при формировании гелей кремниевой кислоты / Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук, К.Р. Зиганшина // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004. – № 4. – С. 106-110.

6. Зиганшина К.Р. Периодический характер оптических свойств гелей кремниевой кислоты / Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук, К.Р. Зиганшина, Т.Г. Крупнова // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2005. – № 4. – С. 108-113.

7. Зиганшина К.Р. Изменение сорбционных характеристик гелей кремниевой кислоты под воздействием импульсного магнитного поля / Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук, К.Р. Зиганшина // Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ. Актуальные проблемы физической химии твёрдого тела. Сборник научных трудов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. – № 15 (67). – С. 187-192.

8. Зиганшина К.Р. Анизотропность текстуры гелей кремниевой кислоты / К.Р. Зиганшина, Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук // Вестник Южно-Уральского государ-

ственного университета. Серия «Математика, физика, химия», 2005. – № 6 (46). – С. 153-160.

9. Зиганшина К.Р. Изменение сорбционной активности силикагелей под воздействием магнитного поля как макроскопическое проявление неравновесного структурирования дисперсной фазы / Ю.В. Матвейчук, К.Р. Зиганшина, Ю.И. Сухарев // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2006. – № 3. – С. 63-67.

10. Зиганшина К.Р. Особенности свойств геля кремниевой кислоты как отражение периодичности его формообразования / Зиганшина К.Р., Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В. // Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии: тезисы докладов международной конференции, 31 октября – 2 ноября. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. – Т. 33 – С. 11.

11. Зиганшина К.Р. Спектральные свойства и временные зависимости кислотности смешанных гелей «кремниевая кислота – оксигидрат иттрия» и периодический механизм гелеобразования / Зиганшина К.Р., Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Носов К.И. // Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии: тезисы докладов международной конференции, 31 октября – 2 ноября. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. – Т. 33 – С. 12.

12. Зиганшина К.Р. Спектральные свойства и временные зависимости кислотности смешанных гелей «кремниевая кислота – оксигидрат иттрия» и периодический механизм гелеобразования / Зиганшина К.Р., Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Носов К.И. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2006. – Т. 6. – Вып. 6. – Ч. 1. – С. 917-921.

**Зиганшина Ксения Романовна**

**ПЕРИОДИЧНОСТЬ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

**Специальность 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»**

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

Подписано в печать **20.11.06.**  
Формат 60 x 90/16. Объем **1,0** уч.-изд. л.  
Тираж **100** экз. Заказ № **538.**  
Бумага офсетная.  
Отпечатано на ризографе  
в типографии ГОУ ВПО ЧГПУ.  
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69.

