

## О НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОФАЗОПОДОБНЫХ СОСТОЯНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТОВ И ГИДРОФОСФАТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.И. Сухарев, И.В. Антоненко, И.Ю. Апаликова  
e-mail: sucharev@water.tu-chel.ac.ru (1)

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

Невоспроизводимость сорбционно-обменных характеристик неорганических оксигидратных сорбентов тяжелых металлов зачастую объясняется слабой изученностью процессов полимеризации, идущих в гелях при формировании их надмолекулярной структуры в условиях, далеких от состояния равновесия [1]. В работе сделана попытка объяснить особенности образования надмолекулярной структуры соединений типа оксигидрата и гидрофосфата циркония [2, 3] с точки зрения формирования в гелях автосолитонов оксо-оловой полимеризации [4].

### ВВЕДЕНИЕ

Как показано нами ранее [5] формирование апплицированного оксигидрата циркония в процессе осаждения геля, последующего обезвоживания сопровождается образованием мезофаз, близких к жидкокристаллическим состояниям. Для свежесажженных гелевых осадков тяжелых металлов (оксигидратных, фосфатных) [3, 5] вообще характерно образование ламеллярных гелевых фаз с упорядоченным, практически параллельным расположением слоев. Представляется необходимым высказать определенные суждения об условиях формирования подобных фаз.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методами электронной микроскопии изучена поверхность гелеобразных сорбентов гидратированных фосфатов циркония (ФЦ) и ниобия (ФН), структурированных в соответствии с методиками, представленными в [6, 7]. Мольное соотношение P/Zr в твердой фазе приближалось к стехиометрическому и равному 30. Мольное соотношение P/Nb образцов ФН составляло 1.3÷2.5.

Особенности синтезов состоят в том, что образцы ФЦ апплицировали бихромат-ионами с последующим вводом в матрицу ионов гадолиния, причем мольное соотношение Gd/Zr в гелевой фазе при pH 4,05-4,52 изменялось от 0,01 до 0,1.

Гели фосфата ниобия (ФН) апплицировали бихромат-ионами [5, 6, 16] с введением в матрицу ионов гадолиния ( $Gd/Nb < 0,01$ ) при pH 4,65-4,90.

Электронно-микроскопические исследования выполняли на растровом электронном микроскопе РЭМ –200. Сорбционные эксперименты проводили по методикам, изложенным в [6, 7]

### ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [2] нами показана возможность прохождения полимеризационной сшивки оксигидратных фрагментов геля  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , "плавающего" в собственной гидратной влаге. Структура оксигидрата циркония представляет собой ламеллярные эпитаксиальные образования уплощенных октаэдрических индивидов, при этом грани срастаются по типу оксо-оловой полимеризации [5]. То есть формируются мезофазообразные ламеллярные гелевые фазы, которые характеризуются наличием чередующихся слоев оксигидрата и воды. Подобные мезофазоподобные структуры характерны и для соединений типа гидрофосфата циркония, являющихся типичными катионообменниками [3]. На рис.1 представлены электронно-микроскопические фотографии текстуры воздушно-сухих гелей гидрофосфатов ниобия и циркония. Как известно, замечательным свойством смектических жидких кристаллов является образование на стеклянной подложке ступенчатых террас [8], а также иглообразных частиц. Такие же текстурные типы обнаружены нами в гелях оксигидратов циркония, ниобия и железа (III). Как показано Клирфилдом с сотрудниками [9] полукристаллические и аморф-

ные гели гидрофосфата циркония имеют выраженную плоскостную структуру. Элементарная ячейка кристаллитов моноклинная или псевдогексагональная. Плоскости атомов фосфора расположены прямо над атомами циркония выше или ниже их. Две соседние плоскости фосфатных групп смещены одна относительно другой и разделены гидратной прослойкой. В аморфных гелях количество гидратной влаги является величиной переменной.

В статических квазиравновесных состояниях для систем данного типа совершенно справедливы постулаты, положенные Цохером [10, 11] в основу континуальной теории жидкокристаллического состояния, а именно: "образец стремится принять такие условия, при которых ориентирование молекул происходит в одном направлении" и далее "если внешние силы изменяют условия однородной ориентации молекул, то направление ориентации будет меняться до тех пор, пока действие внутренних сил не придет в равновесие с внешними силами".

Фактически подобные условия приняты Онсагером [12] для количественного описания нематического полимерного упорядочения ВМС. Подход Онсагера применим лишь при достаточно малой концентрации раствора стержнеобразных макромолекул, то есть когда объемная доля макромолекулярных стержней  $\Phi \ll 1$ . Переход системы в жидкокристаллическое состояние (фазовый переход 1 рода) наблюдается именно при  $\Phi \ll 1$ .

Разработанные нами в [2, 3, 13] представления о процессах полимеризации гелей оксигидратов циркония, ниобия в присутствии апплицирующих ионов, например, бихромат-ионов, модельно не отличаются от представлений Онсагера. В этих работах введено понятие концентрации апплицирующих ионов  $\{M\}_\phi$  в фазе геля, представляющее собой мольное отношение  $\Phi$  апплицирующего к количеству матрицеобразующих атомов полимерной матрицы, например, сорбента. Фактически, эта концентрация может быть отождествлена с объемной долей стержней  $\Phi$  в модели Онсагера, так как именно сорбированный апплицирующий ион фракционирует гель на конечномерные фрагменты. В качестве апплицирующего можно использовать бихромат-, ферроцианид-ионы, сорбируемые оксигидратами ниобия в кислой среде.

На рис.2 а показаны особенности сорбции бихромат-ионов апплицированными гелями оксигидратов ниобия в области концентрации апплицирующего  $\{M\}_\phi \ll 1,0$ . В интервале концентрации ферроцианид-ионов в фазе оксигидрата ниобия  $\{M\}_\phi = M[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / M(\text{Nb}) = 0.01 \div 0.1$ , наблюдается сложный характер сорбируемости: сначала линейное падение в очень узком интервале  $\{M\}_\phi \ll 0,01$ , затем линейный рост до  $\{M\}_\phi = 0,1$  по мере увеличения концентрации апплицирующего. Следует иметь в виду, что апплицирующий ион в процессе синтеза после декантирования маточника и последующего высушивания геля отмывали растворами щелочи, и сорбцию бихромат-ионов осуществляли на чистом сорбенте. Отмеченный сложный характер сорбируемости бихромат-ионов есть следствие выполнения условий мезогенности Цохера [10, 11] полимерными фрагментами (надмолекулярными образованиями) геля в момент формирования структуры апплицированного материала. Отмытый гель сохранил пространственный "отпечаток" этого апплицирующего надмолекулярного образования.

Это обстоятельство нашло подтверждение и при анализе реологических особенностей свежесажженных гелей, апплицированных, например, бихромат-ионами при  $\{M\}_\phi \ll 0,01$ . Вязкость гелей оксигидрата ниобия изучали капиллярным методом. Данные экспериментальных исследований представлены на рис.2, б. Изучение кинематической вязкости в зависимости от мольного соотношения в твердой фазе  $\{M\}_{Cr} = M_{Cr} / M_{Nb}$  хрома к матрицеобразующим атомам ниобия и концентрации геля (которую определяют отношением  $T/J$ , где  $T$  - расчетное количество  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в г в объеме;  $J$  - количество воды в данном объеме) носит тот же характер, - форма зависимости качественно коррелирует с изменением сорбируемости концентрированных гелей от концентрации апплицирующего в фазе геля, рис.2, а. Область возрастания кинематической вязкости находится в интервале концентрации апплицирующего  $\{M\}_{Cr} = 0.01 \div 0.1$ . Минимальная вязкость обнаружена в области  $\{M\}_{Cr} = 0.01 \div 0.02$ . Увеличение концентрации геля ( $T/J$ ) способствует более сильному росту кинематической вязкости.

Таким образом, макромолекулярные гелевые системы являются энергетически активными, то есть способными к определенным реакционным проявлениям, например, полимеризационным (выраженная возбудимая среда) [15]. Вместе с тем эти системы далеки от состояния равновесия, ввиду замедленности диффузионных явлений переноса массы геле-

вых фрагментов при полимеризации. Именно для таких систем характерен автосолитонный механизм формообразования гелей [4, 14].

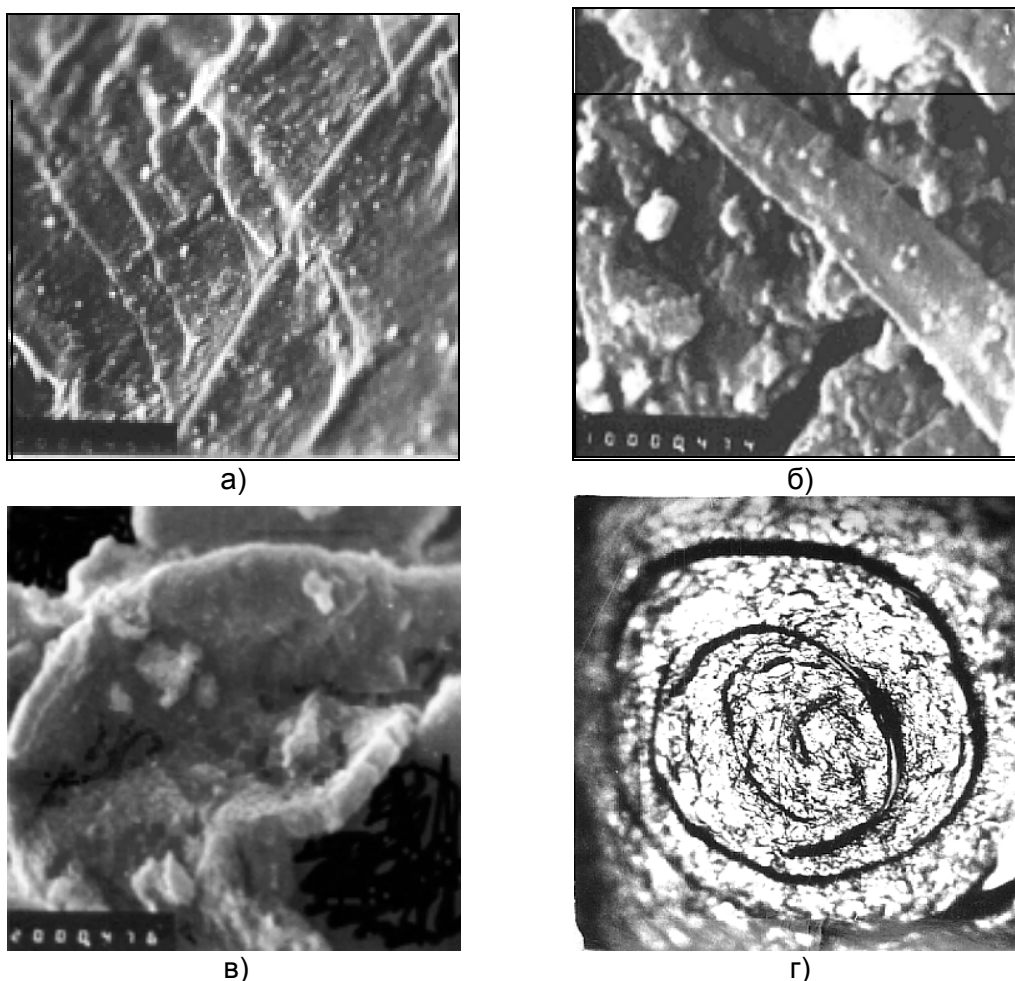
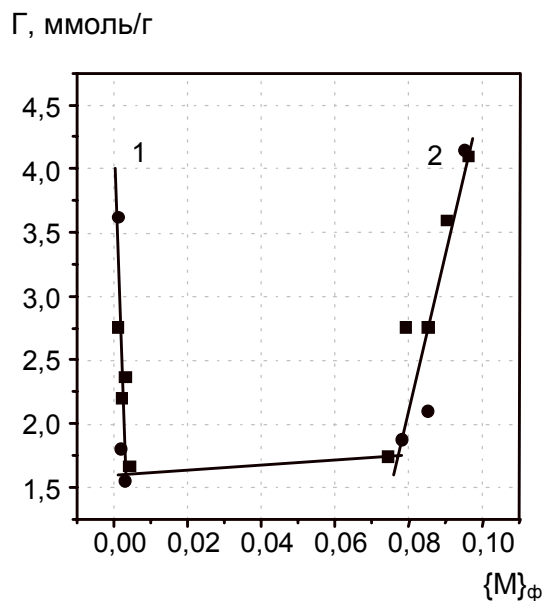


Рис.1 Морфологические особенности поверхности оксигидратов циркония, ниобия и иттрия  
а) Террасообразная морфология поверхности образцов гидрофосфата циркония, содержащего гадолиний,  $\times 2000$ . Мольное отношение  $Gd/Zr=0,01$ ; б) Игольчатая текстура поверхности образца гидрофосфата ниобия, содержащего гадолиний,  $\times 10000$ . Мольное отношение  $Gd/Zr=0,05$ ; в) Сотовая текстура поверхности образцов гидрофосфата ниобия, апплицированного бихромат-ионами и содержащего адсорбированный гадолиний,  $\times 3000$ . Мольное отношение  $Gd/Nb=0,05$ ; г) Спиральная вихреобразная полимеризационная автоволна в геле оксигидрата иттрия, синтезированного в соответствии с [1]<sup>1</sup>.

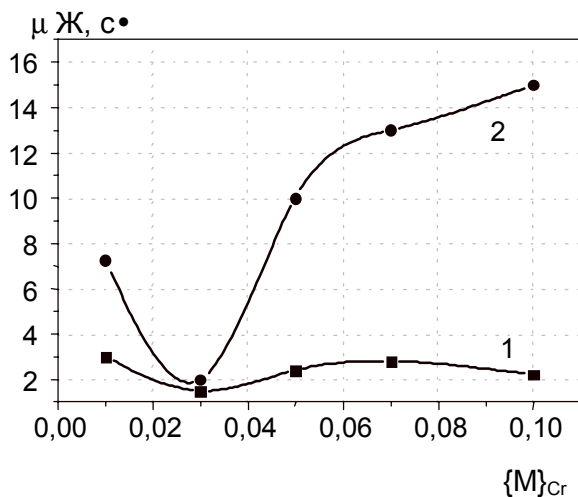
Модель Н.Винера и А.Розенблюта [15], рассматривающая распространение автосолитонной волны возбуждения в среде, позволяет выяснить значительное разнообразие осуществляемых режимов, а именно:

1. В гелевой среде могут распространяться плоские волны полимеризационного возбуждения. Эти волны при определенных условиях полимеризации (энергии активации процесса, констант скорости, характера (механизма) полимеризации) распространяются только вперед, не сокращаясь и не "прорастая" вбок.
2. При высокой структурной неоднородности среды и возбудимости среды волна полимеризации "прорастает" на активном конце, одновременно замедляясь (отставая). В результате обрыва волны рождается вращающаяся спираль. В условиях невысокой полимеризационной активности волна "разрыхлена". Свободный активный конец волны совершает движение вокруг покоящейся области - ядра спиральной волны, которое может быть достаточно большим.

<sup>1</sup> Фотография любезно предоставлена Миняевой О.А.



а)



б)

Рис.2 Изменение ионообменной емкости  $\Gamma$  (а) и кинематической вязкости  $\mu$  (б) оксигидрата ниобия, апплицированного бихромат-ионами.

$\{M\}_\phi$  – концентрация ферро-цианид-ионов;  $\{M\}_{Cr}$  – мольное отношение хрома к ниобию в гелевой фазе; а) 1, 2 – образцы оксигидрата, обработанные аммиаком концентрации (1:5) и (1:10), соответственно; б) 1, 2 – отношение Т/Ж равно, соответственно,  $0,023 \div 0,027$ ;  $0,013 \div 0,017$ .

3. В высоко возбудимых средах ядро волны может отсутствовать - волна "намотана" плотно.

Если полуволны ориентированы навстречу друг другу, то возможно образование двурукавных спиральных волн или возможно их "перезамыкание", а также их аннигиляция. Аннигиляция волны должна быть связана с образованием мицеллярного твердого раствора высокой упорядоченности. Такие гели обычно получают "золь-гель" методом в очень жестких условиях синтеза [2].

Выполненные нами электронно-микроскопические исследования гелей оксигидратов иттрия, гадолиния, циркония, гидрофосфатов циркония и ниобия позволили обнаружить такие текстуры полимерных гелей, которые не противоречат высказанным предположениям об автоволновом (автосолитонном) механизме процессов полимеризации макромолекул, протекающих с формированием мезофазоподобных структур (вероятно, смектического типа). На рис.1 в представлены микрофотографии сотовой текстуры гелей ГФЦ и ГФН. Сото-

вая текстура (так называемые миелиновые (трубчатые) фигуры) хорошо коррелирует со спиральным механизмом полимеризации геля, когда волна полимеризации прорастает на свободном конце в условиях покоящегося (не полимеризующегося) центрального ядра, если оно есть. Представленные фотографии свидетельствуют о его практическом отсутствии. Этот механизм гелеобразования объясняет появление развитой пористости гелевых сорбентов.

Автоволновая спиральная полимеризация в трехмерном пространстве иллюстрируется рис.1 г (на примере оксигидрата иттрия\*). Как показано в [15], автоволновая спиральная волна в трехмерном пространстве представляет вращающийся свиток. Если разрезать такой свиток по оси вращения, то обнаружится выраженная листообразная текстура. Эта текстура отчетливо представлена на рис.1 для образцов гидрофосфата циркония. Плоские непрорастающие автоволны также обнаруживаются при исследовании поверхности ГФН.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано существование активного, возбудимого состояния свежесоздаваемых оксигидратов и гидрофосфатов тяжелых металлов, провоцирующего автосолионные полимеризационные автоволны в гелях, приводящие к разнообразному текстурному формообразованию: ламеллярным гелевым фазам (плоские непрорастающие автоволны), спиралеобразным гелевым проявлениям (сотовая текстура, миелиноподобные фигуры), мицеллярным твердым растворам.
2. Автосолионный механизм формообразования гелей является причиной появления мезофазоподобных состояний оксигидратных и гидрофосфатных соединений некоторых тяжелых металлов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. О сорбционных характеристиках оксигидратов некоторых редкоземельных элементов // Неорган. матер., 1995. – Т. 31. – № 12. – С. 1562-1565.
2. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – С. 31-45.
3. Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В. Неорганические иониты типа фосфата циркония. – М.: Энергоатомиздат, 1983 г., 110 с.
4. Кернер Б.С., Осипов В.В. Автосолионы. Локальные сильно-неравновесные области в однородных диссипативных системах. – М.: Наука, 1991 г. – 198 с.
5. Сухарев Ю.И., Скуратович Л.П. Структурирование гелей оксигидрата циркония // Изв. АН СССР, сер. Неорган. матер., 1991. – Т. 27. – № 7. – С. 1465-1469.
6. Сухарев Ю.И., Коршунова Н.И., Егоров Ю.В. Полимеризация оксигидрата ниобия (5) в присутствии небольших добавок апплицирующих ионов. / В сб.: Химия редких элементов № 226. – Свердловск: Изд-во УПИ, 1975. – С. 28-35.
7. Сухарев Ю.И., Глухова О.Р., Егоров Ю.В. Влияние концентрации ионов железа (3) на состав фосфатов ниобия и циркония, полученных аппликационным методом. / В сб.: Химия редких элементов № 226. – Свердловск: Изд-во УПИ, 1975. – С. 72-78.
8. Веденов А.А. Физика растворов. – М.: Наука, 1984. – 109 с.
9. Clearfield A., Medina A.S. On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. VIII. Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> exchange on a zirconium phosphate // J. Inorg. Nucl. Chem., 1973. – V35. – № 8. – P. 2985-2992.
10. Адамчик А., Стругальский З. Жидкие кристаллы / Под ред. Чистякова И.Г. – М.: Советское радио, 1979. – С. 76.
11. Zocher H. // Trans. Faraday Soc., 1933. – №29. – P.931-942.
12. Хохлов А.Р. Статистическая физика жидкокристаллического упорядочения в полимерных системах. – В кн.: Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. – М.: Химия, 1988. – С.7-43.
13. Сухарев Ю.И., Рейф М.Г., Егоров Ю.В. Полимеризация оксигидратных ионитных матриц // Изв. АН СССР, сер. Неорган. матер., 1972. – Т. 8. – № 9. – С. 1606-1610.

14. Винфи А. Организующие центры химических волн в дву- и трехмерных средах. – В кн.: Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. А.М. Жаботинского. – М.: Мир, 1988. – С. 474.
15. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. – М.: Наука, 1990. – С. 34.
16. Япеев К.Г., Сухарев Ю.И., Ахлюстина Л.Я. Сорбция ионов РЗЭ из водных растворов неорганическими сорбентами марки “Аплицид” // Тез. докл. Всесоюзн. сем. “Синтез неорганических сорбентов и применение их для очистки сточных вод”. – Челябинск: УОП ЧПИ, 1990. – С. 21-26.