

УДК: 546.831:532.135

## **ЭФФЕКТ ДИЛАТАНСИИ В ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМАХ**

Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, В.В. Авдин, И.Ю. Сухарева  
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 7 февраля 2003 г.

### **Введение**

Ранее [1, 2] в гелях оксигидрата циркония были установлены структуры, близкие к жидкокристаллическому состоянию. В динамических условиях реология гелей определяет кинетику формирования структуры полимерной гелевой матрицы. В работах [3, 4] авторами при изучении полных реологических кривых (ПРК) гелей оксигидрата циркония и ниобия был обнаружен эффект дилатансии [5]. В данном случае дилатансия как явление выражается в скачкообразном изменении вязкости и разрыве реологической кривой. Термин «дилатансия» был введен для обозначения однородной деформации всестороннего объемного расширения концентрированных дисперсных систем при сдвиге (shear thickening). Переход к состоянию дилатансии связан с ростом скорости сдвига, то есть, обусловлен переходом вязкого режима течения к инерционному. В работе [6] дилатансия связана с нарушением послойного движения геля в коаксиальной измерительной головке прибора REOTEST-2.

### **1. Экспериментальные особенности гелевого состояния**

Аналитический подход к моделированию явления самоорганизации возможен, если учесть диполь–дипольное взаимодействие практически неподвижных надмолекулярных фрагментов геля (что в общем–то неверно, так как они являются живущими, постоянно обменивающимися со средой полимерными фрагментами) с мономолекулярными легко перемещающимися единицами оксигидратного геля в мицеллярном растворе. Учет подобных взаимодействий возможен только при оперировании векторными величинами. Уравнения движения коллоидных заряженных частиц в растворе должны записываться по крайней мере гидродинамической системой дифференциальных уравнений [1].

Гелевая система оксигидратов тяжелых металлов является пульсирующей (колебательной) во времени, то есть возбудимой [1, 2]. Для данной автоколебательной среды (системы) можно представить по крайней мере двумерное спиралеобразное изображение образующихся пространственных конформаций макромолекул оксигидрата (типа оксигидрата циркония) в процессе эволюции геля (самоорганизация надмолекулярных образований [1–3]).

На рис. 1–9, представлены полные реологические кривые оксигидратных гелей ниобия, иттрия, иттербия, гадолиния, то есть функциональные зависимости скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ ) от напряжения сдвига ( $\tau$ ), полученные экспериментально по методикам [1, 2]. Анализ данных зависимостей позволяет заключить, что в некоторой средней области напряжений сдвига обнаруживается периодический эффект упрочнения гелей исследованных оксигидратов тяжелых металлов. На кривых наблюдается разрывность функций  $\dot{\gamma} = f(\tau)$  в некотором интервале значений напряжений сдвига. Это и есть эффект дилатансии.

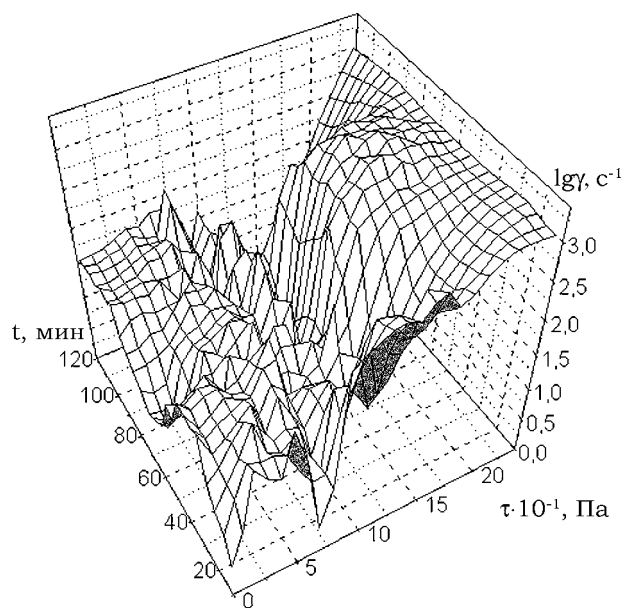


Рис. 1. Поверхность отклика полной реологической кривой (ПРК) образцов оксигидрата циркония серии 1 ( $C = 65,8$  ммоль/л),  $10^\circ\text{C}$ , отражающая зависимость скорости деформации ( $\dot{\gamma}$ ) гелевой матрицы от приложенного касательного напряжения ( $\tau$ ) и времени экспозиции ( $t$ )

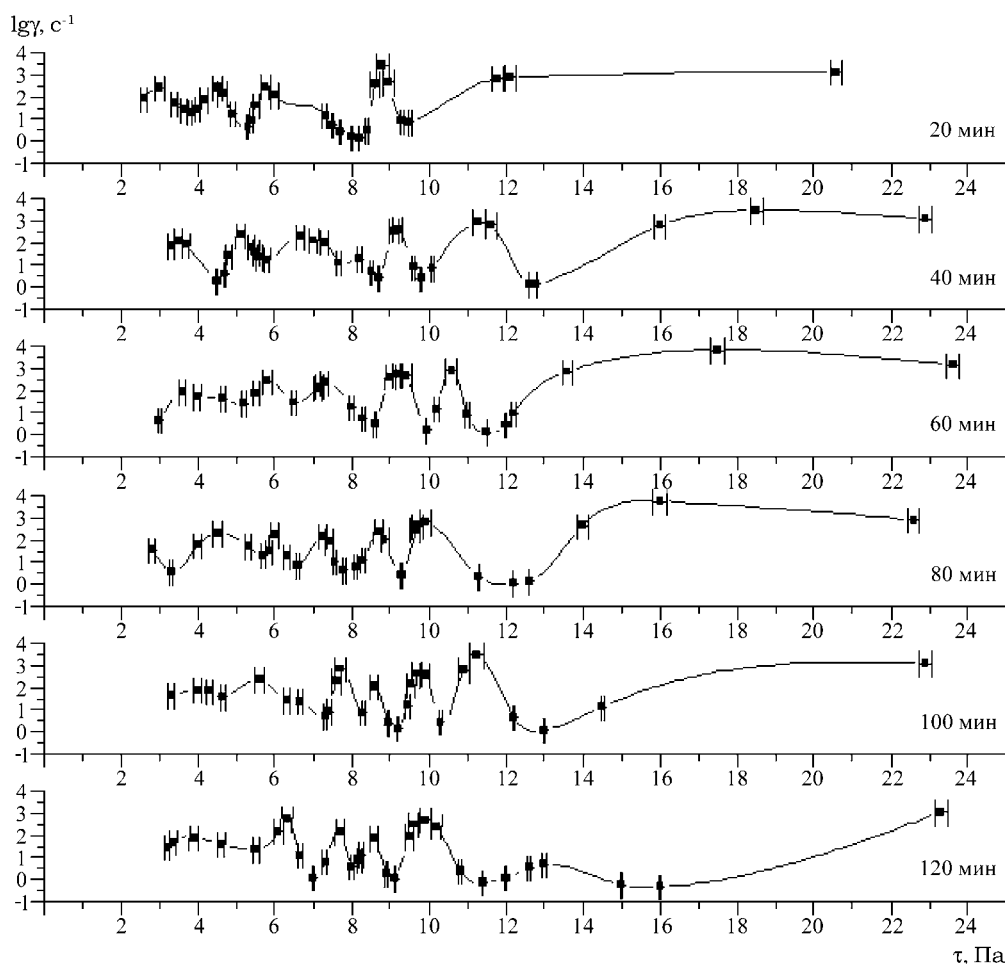


Рис. 2. Зависимость скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) для разного времени экспозиции оксигидрата циркония.  $C = 65,8$  ммоль/л,  $T = 283\text{K}$

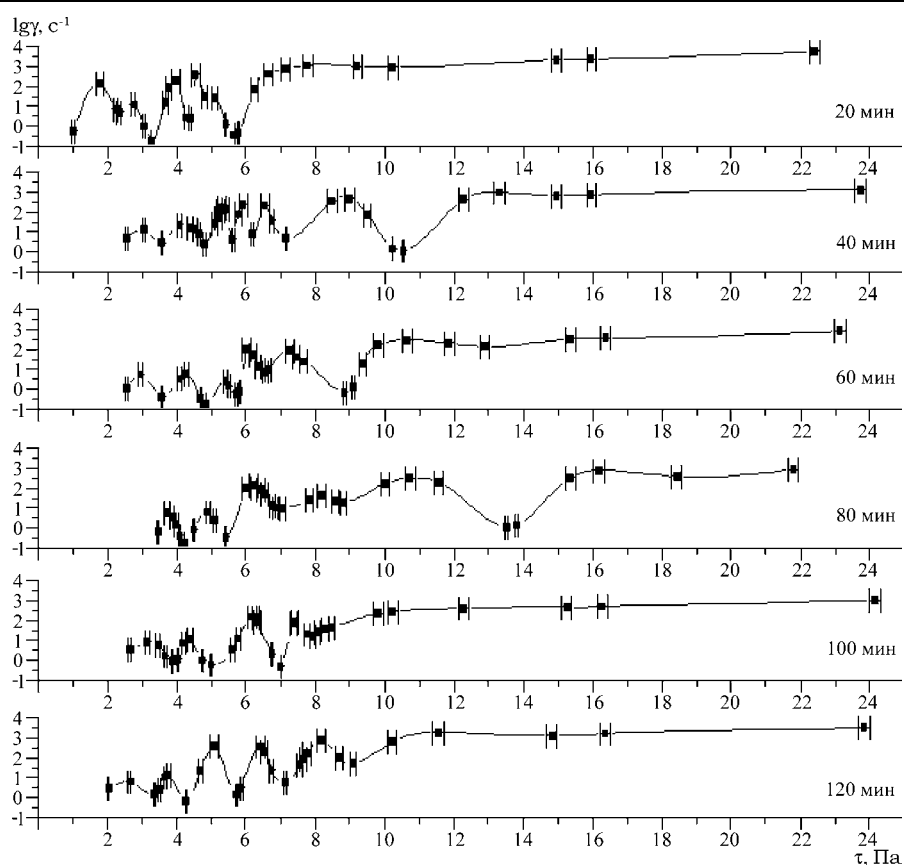


Рис. 3. Зависимость скорости сдвига ( $\gamma$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) для разного времени экспозиции оксигидрата циркония.  $C = 71,3$  ммоль/л,  $T = 283$  К

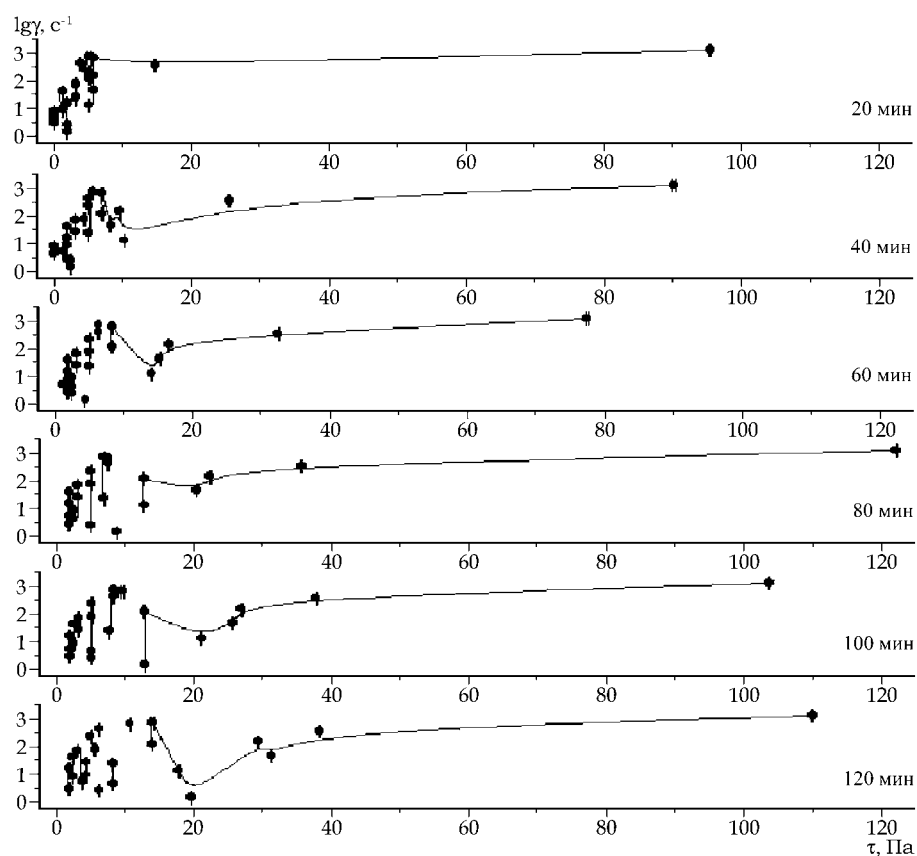


Рис. 4. Зависимость скорости сдвига ( $\gamma$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) для разного времени экспозиции оксигидрата иттрия, синтезированного при  $pH = 9,7$ ,  $T = 308$  К

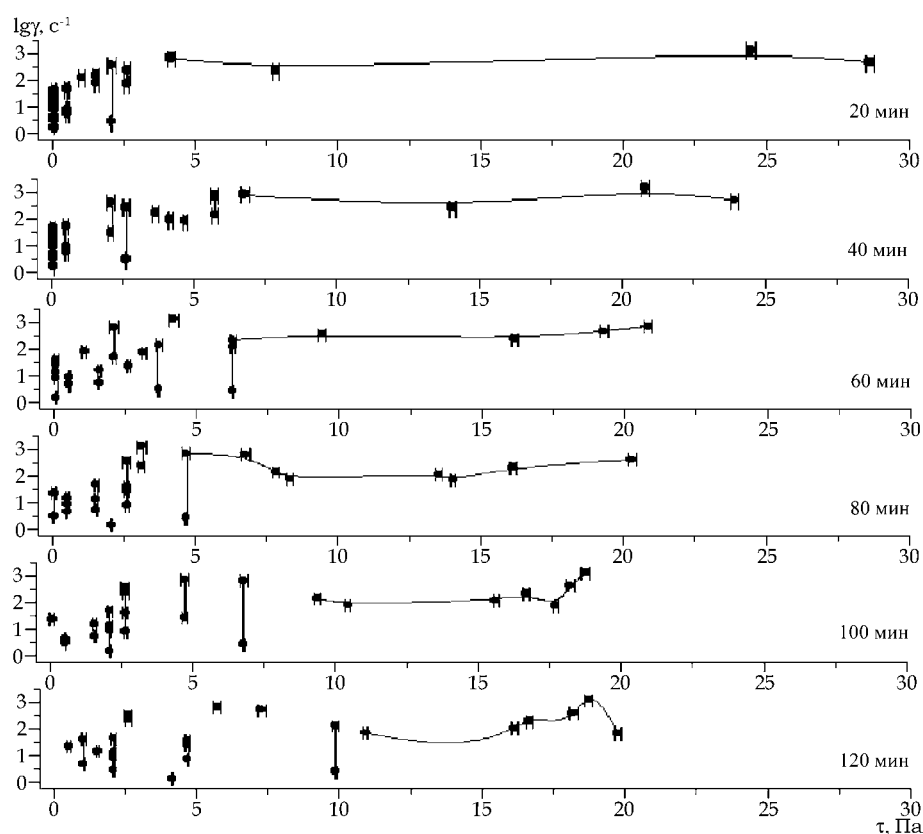


Рис. 5. Зависимость скорости сдвига ( $\gamma$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) для разного времени экспозиции оксигидрата иттрия, синтезированного при  $\text{pH} = 7,0$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

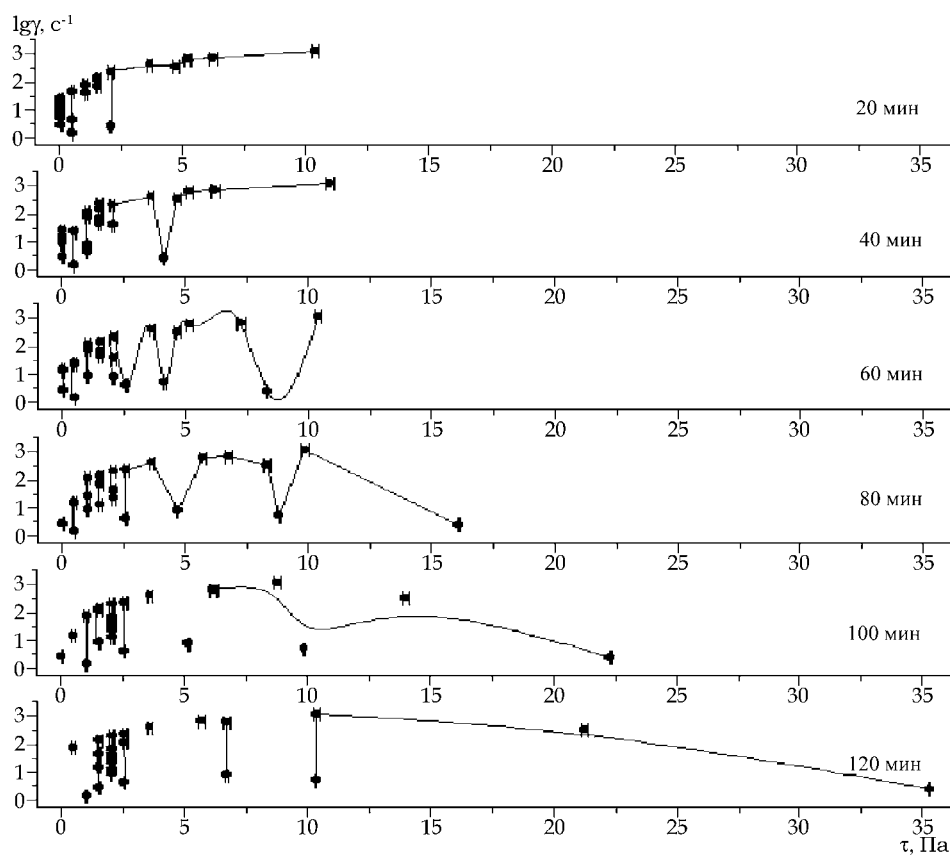


Рис. 6. Зависимость скорости сдвига ( $\gamma$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) для разного времени экспозиции оксигидрата иттрия, синтезированного при  $\text{pH} = 9,7$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

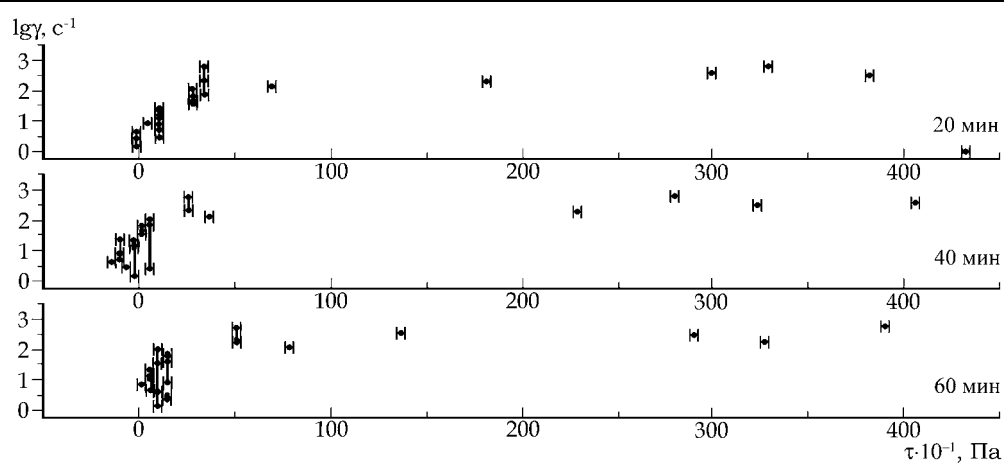


Рис. 7. Зависимость скорости сдвига ( $\gamma$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) для разного времени экспозиции оксигидрата иттербия,  $T = 313$  К

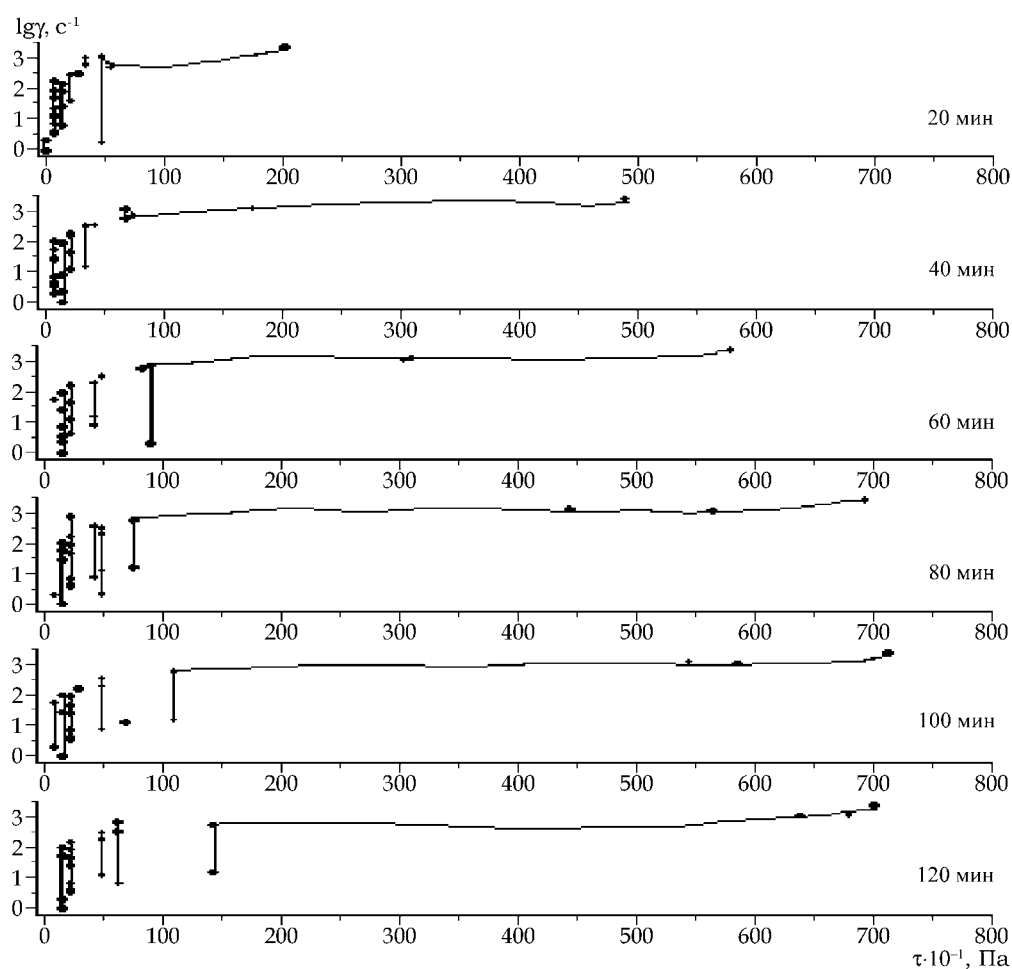


Рис. 8. Зависимость скорости сдвига ( $\gamma$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) для разного времени экспозиции оксигидрата гадолиния, синтезированного при  $\text{pH} = 9,7$ ,  $T = 298$  К

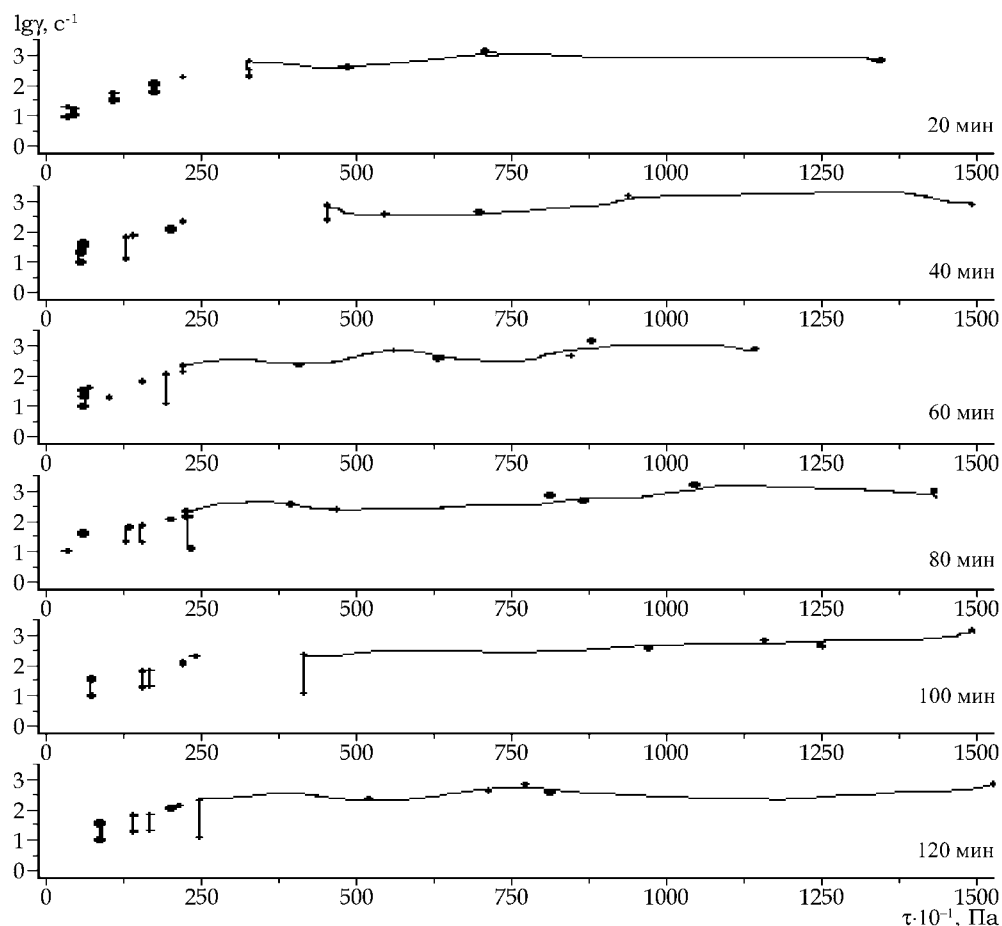


Рис. 9. Зависимость скорости сдвига ( $\gamma$ ) от сдвигового напряжения ( $\tau$ ) для разного времени экспозиции оксигидрата ниобия, синтезированного при  $\text{pH} = 3,5$ ,  $T = 298 \text{ K}$

Эффект дилатансии обычно рассматривается в непрерывном единстве с эффектом тиксотропии. По Ефремову [7] тиксотропия есть изотермическое и практически обратимое превращение золь  $\leftrightarrow$  гель [8]. Вероятно для оксигидратных систем механизм этого перехода пептизационно — полимеризационный, как это показано в [9]. Явлениями старения гелевой системы в первом приближении можно пренебречь. В этом предположении нами и рассматривается явление дилатансии.

## 2. Некоторые теоретико–экспериментальные представления гелевой системы

Рассмотрим данный квазиравновесный переход золь–гель более детально. Квантовохимические расчеты показывают, что процесс полимеризации геля носит периодический, дискретный характер [10]. Рассмотрим некоторую область  $D$  гелевой среды, в которой действует введенный нами ранее для подобных систем глобальный оператор Лизеганга [11]. Форму этой области приближенно будем считать кругом. Эта область помещена во вращающуюся среду (аналогичную движению в коаксиальных цилиндрах). Будем полагать, что среда вращается с частотой, например, вискозиметра  $\omega_0$ ; если вращение установившееся, то есть оператор вращения среды обуславливает поляризацию геля

$$\vec{P} = \{P_0 \sin(\Omega t), P_0 \cos(\Omega t), 0\},$$

где  $\Omega = \frac{n\omega_0 l}{P_0}$ . В этом соотношении мы пренебрегаем изменением частоты от радиуса; один из

цилиндров вискозиметра неподвижен, и частота вращения меняется в зависимости от расстояния до центра цилиндра.

Поле среды воздействует на область  $D$  следующим образом:  $\vec{E}^{ex} = \beta \vec{P}$ , так как следует пренебречь тензорным характером величины  $\beta$  и размерами области  $D$  считая поле среды во всей  $D$  равным полю в центре области  $D$ . То есть фактически пренебрегаем неоднородностью поля и размерами области при учете воздействия среды.

Отметим, что область  $D$  вращается из-за перепада скоростей на ее краях. В этом случае мы не можем пренебречь размерами области. Вычислим частоту этого вращения. Пусть радиус области  $D$  равен  $r_0$ . Тогда в зависимости от расположения  $D$  перепад скоростей на краях  $D$  будет таков:  $\omega(R + r_0) - \omega R = \omega r_0$ . Заметим, что область  $D$  не будет, тем не менее, двигаться со скоростью в точности равной  $\omega r_0$ , так как она может «проскальзывать», и в силу этого необходимо ввести коэффициент  $\eta$ , определяющий меру этого «проскальзывания»:  $\omega_D = \omega \eta$ . Отметим также, что область  $D$  будет двигаться вместе со всей средой со скоростью  $v_0$ , где  $v_0 = \omega R \kappa$ , где  $\kappa$  — число от 1 до 0, коэффициент «проскальзывания» области  $D$  относительно среды при совместном движении. В силу этого внешнее поле для частицы будет вращаться с частотой не  $\omega_0$ , а  $\omega_0(1 - \kappa)$ . Заметим, что  $\kappa = 0$  при только одинаковой величине плотности и поляризации в среде и в области  $D$ .

Пусть в некоторой точке объема геля концентрируются диполи до некоторого критического значения плотности. В тот момент, когда достигается эта критическая величина, гелевая «надструктура» начинает самопроизвольно распадаться вплоть до исходного значения плотности, и этот процесс повторяется — до установления равновесия (или квазиравновесия), то есть заведомо предполагается существование системы далекой от состояния равновесия [1, 2].

Молекулы геля обладают некоторыми дипольными моментами, следовательно, гелевая среда поляризована. Поляризацию характеризуем некоторым средним вектором поляризации  $\vec{\mathfrak{S}}$ . Из системы уравнений Максвелла для среды известно [12], что плотность связанных зарядов определяется соотношением:  $n = \text{div } \vec{\mathfrak{S}}$ . Следовательно, уравнение диффузии с концентрационным  $n$  оператором Лизеганга имеет вид  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + L[n]$ , где  $L[n]$  — локальный или глобальный оператор Лизеганга. Для определения концентрационного выражения в уравнение диффузии следует подставить выражение плотности диполей как дивергенции поляризации. В результате получаем соотношение:

$$\text{div} \left\{ \frac{\partial \vec{\mathfrak{S}}}{\partial t} - D \Delta \vec{\mathfrak{S}} \right\} = L[\text{div } \vec{\mathfrak{S}}]. \quad (1)$$

Так как оператор Лизеганга имеет вид:  $L[n] = \alpha \text{Sgn}[n]n$ , где  $\text{Sgn}[n] = \pm 1$ , можно поменять местами оператор Лизеганга и оператор дивергенции. В результате получим следующее соотношение:  $L[\text{div } \vec{\mathfrak{S}}] = \alpha \text{Sgn}[n]n = \text{div}(\alpha \text{Sgn}[n]\vec{\mathfrak{S}}) - (\vec{\mathfrak{S}}; \alpha \vec{\nabla} \text{Sgn}[n])$ , а уравнение (1) переписется так:

$$\text{div} \left\{ \frac{\partial \vec{\mathfrak{S}}}{\partial t} - D \Delta \vec{\mathfrak{S}} - \alpha \text{Sgn}[n]\vec{\mathfrak{S}} \right\} = -\text{div}^{-1} \alpha (\vec{\mathfrak{S}}; \vec{\nabla} \text{Sgn}[n])$$

Далее принимаем, что самоорганизация геля происходит в небольшой области  $D$ , поэтому оператор Лизеганга можно считать глобальным, а не локальным. Следовательно, выражение  $\text{Sgn}[n]$  является функцией только времени, и правая часть уравнения внутри  $D$  будет равна нулю. То есть окончательно получаем для глобального оператора Лизеганга внутри области  $D$  следующее соотношение:

$$\frac{\partial \vec{\mathfrak{S}}}{\partial t} = D \Delta \vec{\mathfrak{S}} + \alpha \text{Sgn}[n]\vec{\mathfrak{S}} + \text{rot } \vec{J}. \quad (2)$$

Отметим, что в правой части уравнения (2) есть ротор некоторого произвольного вектора  $\vec{J}$ . Эту величину следует определять из начальных условий или калибровки вектора поляризации.

В дальнейшем потребуется переписать систему (2) не в векторной, а координатной форме:

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial t} = D\Delta \mathfrak{S}_x + \alpha \text{Sgn}[n]\mathfrak{S}_x + \frac{\partial J_z}{\partial x} \\ \frac{\partial \mathfrak{S}_y}{\partial t} = D\Delta \mathfrak{S}_y + \alpha \text{Sgn}[n]\mathfrak{S}_y - \frac{\partial J_z}{\partial y}, \end{cases}$$

где полагаем, что  $\vec{\mathfrak{S}} = \{\mathfrak{S}_x, \mathfrak{S}_y, 0\}$ ,  $\vec{J} = \{0, 0, J_z\} \equiv \{0, 0, J\}$

Пусть область  $D$ , в которой мы вводим глобальный оператор Лизеганга, вращается с частотой  $\omega$ . В этом случае соотношение для поляризации примет вид:

$$\frac{\partial \vec{\mathfrak{S}}}{\partial t} + n \left[ \vec{\omega} \times \frac{\vec{\mathfrak{S}}}{\mathfrak{S}} \right] = 0$$

(это соотношение следует непосредственно из уравнений Максвелла [12]). Здесь  $\vec{\omega} = \{0, 0, \omega\}$ . Если учтем, что в среде присутствуют диффузия и структурные изменения (самоорганизация), вызванные действием оператора Лизеганга, то

$$\frac{\partial \vec{\mathfrak{S}}}{\partial t} + n \left[ \vec{\omega} \times \frac{\vec{\mathfrak{S}}}{\mathfrak{S}} \right] = D\Delta \vec{\mathfrak{S}} + L[\vec{\mathfrak{S}}]$$

или

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial t} - n\omega \frac{\mathfrak{S}_y}{\mathfrak{S}} = D\Delta \mathfrak{S}_x + L[\vec{\mathfrak{S}}] + (E_x^{ex})_t \\ \frac{\partial \mathfrak{S}_y}{\partial t} + n\omega \frac{\mathfrak{S}_x}{\mathfrak{S}} = D\Delta \mathfrak{S}_y + L[\vec{\mathfrak{S}}] + (E_y^{ex})_t, \end{cases}$$

где  $\mathfrak{S} = \sqrt{\vec{\mathfrak{S}}^2}$ ;  $(\vec{E}^{ex})_t$  — производная по времени внешнего электрического поля. Если введем величину  $\Omega = \frac{n\omega l}{\mathfrak{S}}$ , где  $l$  — длина диполя, то можем переписать систему в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial t} - \Omega \mathfrak{S}_y = D\Delta \mathfrak{S}_x + L[\vec{\mathfrak{S}}] + (E_x^{ex})_t \\ \frac{\partial \mathfrak{S}_y}{\partial t} + \Omega \mathfrak{S}_x = D\Delta \mathfrak{S}_y + L[\vec{\mathfrak{S}}] + (E_y^{ex})_t. \end{cases} \quad (3)$$

Оператор  $\Omega[\vec{\mathfrak{S}}]$  назовем оператором вращения.

Будем считать, что внешняя среда, то есть дисперсионная среда, также вращается, то к ней можно применить оператор вращения:  $\Omega[\vec{P}]$ , где  $\vec{P}$  — поляризация среды. Пренебрегая оператором Лизеганга в среде, диффузией и внешним полем, получим, что решение системы (3) для среды будет иметь вид:  $\vec{P} = \{P_0 \sin(\Omega t), P_0 \cos(\Omega t), 0\}$ . Так как векторы поля и поляризации связаны соотношением [3]:  $\vec{E} = \hat{\beta} P + \text{rot} \vec{S}$ , то, опуская вектор  $\vec{S}$ , можно считать, что в среде величина электрического поля равна  $\hat{\beta} \vec{P}$ , то есть вектор  $(\vec{E}^{ex})_t = \{P_0 \Omega \cos(\Omega t), -P_0 \Omega \sin(\Omega t), 0\}$ .

Таким образом, для геля, помещенного в коаксиальный вискозиметр, получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial t} = D\Delta \mathfrak{S}_x + \alpha \text{Sgn}[n]\mathfrak{S}_x + M_{11}\mathfrak{S}_x + M_{12}\mathfrak{S}_y - \Omega P_0 \sin(\Omega t) \\ \frac{\partial \mathfrak{S}_y}{\partial t} = D\Delta \mathfrak{S}_y + \alpha \text{Sgn}[n]\mathfrak{S}_y + M_{21}\mathfrak{S}_x + M_{22}\mathfrak{S}_y + \Omega P_0 \cos(\Omega t). \end{cases} \quad (4)$$



Краевые условия на границе области  $D$  поставим нулевые, то есть считаем, что все источники и стоки расположены в области  $D$ . Обоснование такого выбора следующее: рассматриваем только макромолекулы геля, которые структурируются определенным образом. Их число может уменьшаться или увеличиваться за счет тех молекул, которые переходят в среду (мицеллярную жидкость) или возвращаются обратно. Уравнение для среды области  $D$  записывать не имеет смысла, так как это — диффузионное уравнение, учитывающее закон сохранения массы, не учтенный в (4). Но, в силу небольших размеров  $D$ , это не имеет большого значения.

Для системы (4) несложно найти и общее решение, но достаточно пока ограничиться качественным рассмотрением. Пусть на границе области  $D$  поставлено какое-то краевое условие, например, однородное условие Дирихле [13]. (Это соответствует тому обстоятельству, что влияние среды уже учтено). Тогда для разложения по собственным функциям  $\{u_{nm}\}$  оператора Лапласа для области  $D$ , соответствующих набору собственных значений  $\lambda_{nm}$ , имеем:

$\mathfrak{I}_x = \sum_{nm} u_{nm}(x, y) f_{nm}(t)$ ,  $\mathfrak{I}_y = \sum_{nm} u_{nm}(x, y) g_{nm}(t)$ , где  $f_{nm}(t)$ ,  $g_{nm}(t)$  подчиняются следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial f_{nm}}{\partial t} = -\lambda_{nm} D f_{nm} + \alpha \operatorname{Sgn}[n] f_{nm} + M_{11} f_{nm} + M_{12} g_{nm} - \Omega P_0 \sin(\Omega t) \\ \frac{\partial g_{nm}}{\partial t} = -\lambda_{nm} D g_{nm} + \alpha \operatorname{Sgn}[n] g_{nm} + M_{21} f_{nm} + M_{22} g_{nm} + \Omega P_0 \cos(\Omega t). \end{cases} \quad (5)$$

Пусть  $\lambda = \min_{n,m} \lambda_{nm}$ . Нас интересуют только самые маленькие из собственных значений, так как соответствующие им решения будут убывать с наименьшей скоростью. Тогда, если полагать, что знак у оператора Лизеганга все время минус, то амплитуда для решений (5) при собственном значении  $\lambda$  будет определяться одним из соотношений:

$$\frac{\Omega - \Omega_0}{(\Omega - \Omega_0)^2 + (\lambda + \alpha)^2} \quad \text{или} \quad \frac{\lambda + \alpha}{(\Omega - \Omega_0)^2 + (\lambda + \alpha)^2}$$

при условии, что  $M_{11} + M_{22} = 0$ , а величина  $\Omega_0 = 2\sqrt{M_{21}M_{12}}$ . Заметим, что в круге  $\lambda = 0$ , и, если частоты  $\Omega$  и  $\Omega_0$  совпадают, то амплитуда колебаний равна  $1/\alpha$ . При небольших значениях этой величины амплитуда может достигать значений в десятки и сотни раз превышающие те критические значения плотности, что допускает оператор Лизеганга, и наступает резонанс, то есть колебания плотности из-за оператора Лизеганга накладываются на вращения области  $D$ , и один из векторов поляризации резко увеличивается. В таком случае в области  $D$  происходят качественные структурные изменения, то есть структура области формируется очень быстро, а так как в нашей модели выделили одну только область, находящуюся в текущем «пике» оператора Лизеганга, и так как максимумы Лизеганга формируются в вискозиметре повсеместно, то и структурные изменения произойдут в вискозиметре повсюду.

Эффект дилатансии в оксигидратных гелевых системах и определяется этим резонансом, что достаточно отчетливо наблюдается на разрывных участках экспериментальных кривых ПРК, рис. 1—9. Эти идеи очень близки воззрениям Хоффмана [5]. Хотя развиваемые нами воззрения представляются более глубокими, так как дилатансия напрямую связывается с явлениями структурирования геля.

### 3. Обсуждение полученных результатов

Дилатантная разорванность кривой ПРК связана прежде всего с размерами гелевых пейс-мекеров [2].

Кривые количественного содержания пейс-мекеров (процентного содержания) разного размера, которые были обнаружены нами в [2], имеют также периодический колебательный характер при увеличении сдвигового напряжения.

Сравнение кривых процентного содержания пейсмейкеров размера (диаметр)  $4 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $12 \times 10^{-6}$  (м) (или « $d4 = f(\tau)$ », « $d8 = f(\tau)$ », « $d12 = f(\tau)$ ») как функции напряжения сдвига и кривых ПРК показывает, что максимумы на этих кривых совпадают. Зависимость « $d4 = f(\tau)$ » полностью симбатна кривой ПРК, в то же время кривая « $d8 = f(\tau)$ » качественно повторяет кривую ПРК только при малых значениях сдвигового напряжения  $\tau$ . Кривая « $d12 = f(\tau)$ » полностью антибатна ПРК на всем интервале сдвиговых напряжений.

Вероятно, имея в виду периодический характер данных зависимостей, следует полагать, что пейсмейкеры разных диаметров ( $4 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $12 \times 10^{-6}$ , м) конкурируют в геле. При этом пейсмейкеры малых диаметров способствуют периодическому сжатию геля, его полимерному связыванию, упорядочению и увеличению скорости течения геля. Наоборот, пейсмейкеры большого диаметра ( $12 \times 10^{-6}$  и более, м) провоцируют «распухание» геля. Это «распухание» свидетельствует о формировании аморфного, неструктурированного вещества, что снижает скорость течения.

Дискретный характер изменения диаметров пейсмейкеров объясняет скачкообразный характер изменения энтальпии дегидратации ОГЦ при увеличении сдвигового напряжения.

Изменение параметров синтеза, например увеличение сдвигового напряжения, приводит к снижению разнообразия типов пейсмейкеров и их среднего диаметра, но поскольку диаметр пейсмейкеров изменяется дискретно, то изменение параметров синтеза вызывает периодический колебательный характер термогравиметрических характеристик (эндо- и экзотермических эффектов), а также сорбционных параметров образцов ОГЦ.

В гелевой среде (например, оксигидрата циркония), автоколебательные процессы вследствие сил вязкостного трения характеризуются определенной неустойчивостью. Для достаточно концентрированных гелевых систем, как показано в [14], две спиральные волны отталкиваются друг от друга, если они вращаются в одинаковом направлении, и притягиваются (аннигилируют), если направления их вращения противоположны. Это обстоятельство позволяет предсказать форму фигур, образованных спиральными волнами на плоскости (в тонком слое геля), так как зеркальная симметрия при расположении автоволн на плоскости должна привести к их уничтожению и наоборот, отсутствие таковой может привести к отчетливому формированию некоторых форм, которые определяются характером расположения спиральных автоволн в тонком слое геля или в трехмерном объеме.

Диапазон зарядов «головой» и «хвоста», при котором обеспечивается образование спирали, имеет абсолютное значение 0,3...0,8 единиц заряда электрона. Неэмпирический квантово-химический расчет [15] структуры гидратированного оксида циркония, выполненный нами в базе STO-3G, показал, что в единичном фрагменте  $ZrO_2 \cdot H_2O$  заряд кислорода (по Малликену) имеет значение  $-0,386$ , а заряд атома циркония составляет  $-0,723$ , что вполне соответствует полученным результатам.

В работе [16] отмечается на фотографиях появление фигур в основном имеющих оси пятого порядка или недоразвитые грани по одному или нескольким направлениям. Гексагональное (шестичленное) расположение спиралей также характерно для гелевых конфигураций. В коллоидных гелевых системах пространственное расположение спиральных волн определяется также и той дисперсионно-коллоидной средой, которая механически разобщает возникшие закрутки (эффект дилатансии). Для коллоидных систем, вероятно, это основная причина фиксации гелевой спиралеобразной структуры, так как при этом взаимодействие между спиральными волнами быстро спадает с увеличением линейного расстояния.

## Заключение

1. Эффект дилатансии в оксигидратных гелевых системах определяется резонансом, при котором колебания плотности геля накладываются на вращения некоторой области  $D$  и один из векторов поляризации резко увеличивается. Это наблюдается на разрывных участках экспериментальных кривых полной реологической кривой.

2. В названной области  $D$  при резонансе происходят значительные структурные изменения. Дилатантная разорванность кривой ПРК определяется прежде всего геометрическими

размерами гелевых пейсмейкеров. Пейсмейкеры малых диаметров способствуют периодическому сжатию геля, его полимерному связыванию, упорядочению и увеличению скорости течения геля. Наоборот, пейсмейкеры большого диаметра ( $12 \times 10^{-6}$  и более, м) провоцируют «распухание» геля. Это «распухание» свидетельствует о формировании аморфного, неструктурированного вещества, что снижает скорость течения.

3. В коллоидных гелевых системах пространственное сохранение спиралеобразных гелевых закруток определяется дисперсионно-коллоидной средой, которая механически разобьщает возникшие закрутки (эффект дилатансии). Для коллоидных систем, вероятно, это основная причина фиксирования гелевой спиралеобразной структуры, так как при этом силовое взаимодействие между спиральными волнами быстро падает с увеличением линейного разобщающего расстояния.

Работа выполнена по гранту Министерства образования РФ (проект № Т02–09.4–643).

### Список литературы

1. Sukharev Y.I., Potemkin V.A., Markov B.A. Autowave processes of forming gels as a cause of the coloring of oxyhydrate gels (the chromatic effect) of some rare earth metals (yttrium, gadolinium) // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 194, 2001. P. 75–84.
2. Yu.I. Sukharev, B.A. Markov, I.V. Antonenko. Circular Autowave Pacemakers in Thin-layered Zirconium Oxyhydrate // *Chemical Physics Letters*, 2002. V. 356: 1–2, P. 55–62.
3. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Генезис формы гелевых солевых и оксигидратных систем тяжелых металлов в процессе их структурирования // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*, 2003. № 1. 10. С. 1–13.
4. Сухарев Ю.И., Лужнова О.В. Влияние сдвиговых деформаций на дегидратацию гелей оксигидрата ниобия // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*, 2002. № 4. С. 120–124.
5. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992. С. 167.
6. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В. Термические превращения структурированных гелей оксигидрата циркония // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*, 2002. № 4. С. 131–136.
7. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 192 с.
8. Терентьева Э.А., Лукашенко Г.М., Ефремов И.Ф. Реологические свойства периодических коллоидных структур / *Воздействие электрических и магнитных полей на дисперсии*: Сб. научн. тр. под ред. проф. И.С. Лаврова. Л.: Изд-во ЛТИ, 1974. С. 77–87.
9. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана // *Журн. неорг. хим.*, 1999. Т. 44. № 7. С. 1071–1077.
10. Sukharev Yu.I., Krupnova T.G., Lyamar A.A. Mesophase-like nature of forming gel yttrium and zirconium oxyhydrates // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*, 2002. № 1. С. 59–63.
11. Марков Б.А., Сухарев Ю.И. Физико-химическое толкование оператора Лизеганга // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*, 2001. № 3. С. 77–77.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1988. 742 с.
13. Свешников А.Г., Боголюбов А.Н., Кравцов В.В. Уравнения математической физики. М.: изд. МГУ, 1992. 352 с.
14. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. М.: Наука, 1990. 272 с.
15. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Антоненко И.В., Апаликова И.Ю. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // *Журнал неорг. химии*, 1999. Т. 44. № 6. С. 917–924.
16. Зельдович Я.Б., Маломед Б.А. Топологические инварианты и струны в распределенных активных динамических системах // *ДАН СССР*, 1980. Т. 254. № 1. С. 92–94