

УДК 546.284–32:535.243

## **ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

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

e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 16 ноября 2003 г.

### **Введение**

Гель кремниевой кислоты — это широко известный сорбционный материал, применимый для сорбции газов, жидкостей, растворимых в воде веществ. Очень важно получать гели с наилучшими сорбционными характеристиками: емкостью, избирательностью, обратимостью по отношению к конкретным веществам. Предыдущими исследователями было доказано, что гель — это открытая система, способная изменяться во времени [1, 2]. Это приводит к плохой воспроизводимости свойств гелей и большому разбросу данных разных исследователей даже по отношению к классической системе геля кремниевой кислоты при использовании методик, не учитывающих время синтеза.

Нашими исследованиями ранее было показано, что изменения свойств геля во времени носят колебательный характер, о чем свидетельствует периодичность изменения коэффициентов диффузии ионов редкоземельных элементов в геле кремниевой кислоты [3]. Обнаруженная периодичность во времени свойств силикагеля ранее принималась исследователями за ошибки эксперимента. Поэтому важно доказать, что такие изменения являются следствием общего механизма гелеобразования. Причем необходимо рассматривать гель с точки зрения взаимосвязи диффузионных, химических, вязкопластических, оптических, поляризационных, магнитоэлектрических свойств, что раньше практически не проводилось. Поэтому в настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследований оптических свойств силикагелей, синтезированных при различных условиях, и показано соответствие полученных данных ранее предложенной модели гелеобразования [4].

### **1. Экспериментальная часть**

Исходными реактивами для получения геля были раствор метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и растворы кислот различных концентраций ( $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ). Все указанные реактивы имели квалификацию не ниже ЧДА. Далее гели, полученные с помощью соляной кислоты, мы будем условно называть «хлоридными», а с помощью азотной — «нитратными». Для приготовления гелеобразующих смесей предварительно профильтрованный и разбавленный дистиллированной водой до необходимой плотности раствор метасиликата натрия прибавляли по каплям к растворам кислот при непрерывном перемешивании до необходимого значения pH среды. Контроль pH производили с помощью иономера И–120.2. Методика подробно описана в работе [3]. Для предотвращения возникновения пузырьков газа в полученных гелях (возникающих из-за примеси карбоната натрия в исходном реактиве) применяли нагрев исходных растворов до 50 °С непосредственно перед получением гелеобразующих смесей.

В работе проведено несколько серий экспериментов в двух параллелях при значениях pH от 5,0 до 5,5 и различных концентрациях исходных растворов: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 моль/л. Полученные смеси заливали в кварцевые кюветы с длиной рабочей области 20 мм, закрывали пробками и выдерживали в темноте до «квазизатвердевания» геля. Затем изучали оптические свойства гелей с помощью фотометра КФК–3. В течение эксперимента рабочие образцы сохраняли в темноте при постоянной температуре 30 °С.

Нами был получен ряд зависимостей вида  $A=f(\lambda)$ , где  $A$  — оптическая плотность геля,  $\lambda$  — величина длины волны падающего света в нанометрах с шагом 1 нм (концентрация и pH среды выдерживались постоянными), а также ряд зависимостей вида  $A=f(t)$ , где  $t$  — время измерений в минутах. В последнем случае оптическую плотность измеряли при определенной длине волны падающего света ежеминутно в течение часа через определенное время после синтеза геля. Некоторые из полученных кривых представлены на рис. 1—2.

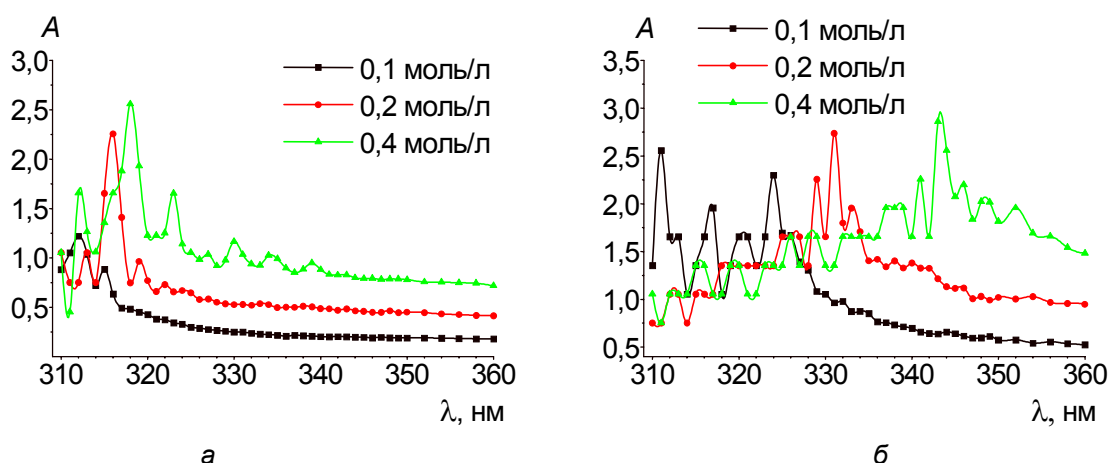


Рис. 1. Спектры поглощения «хлоридного» (а) и «нитратного» (б) гелей для образцов, синтезированных при постоянном значении pH = 5,1 и различной концентрации.

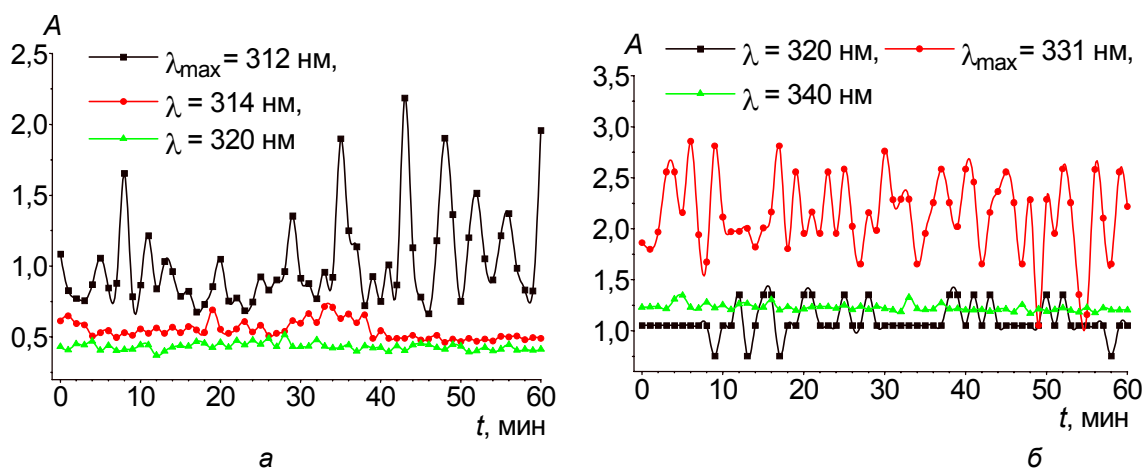


Рис. 2. Кинетика колебаний оптической плотности геля кремниевой кислоты, pH синтеза 5,1

а — концентрация исходных растворов 0,1 моль/л; «хлоридный» гель;  
б — концентрация исходных растворов 0,2 моль/л; «нитратный» гель

## 2. Обсуждение результатов

В ходе эксперимента мы получили спектры поглощения «нитратного» и «хлоридного» гелей при различной концентрации исходных растворов. На всех полученных спектрах поглощения (рис. 1) наблюдаются максимумы оптической плотности как ярко выраженные, так и небольшие, причем с течением времени максимумы приобретают меньшую ширину и большую амплитуду. Во всех сериях экспериментов показано, что количество максимумов и длины волн определенных

максимумов остаются постоянными во времени для одной концентрации образца. Численные значения количества максимумов и величины длины волны определенного максимума для силикагелей, синтезированных при постоянном pH и различной концентрации исходных растворов, приведены в табл. 1 и 2 (для «нитратного» и «хлоридного» гелей соответственно). Из табл. 1 и 2 следует, что с ростом концентрации расширяется диапазон длин волн, в котором наблюдаются ярко выраженные максимумы поглощения, а число последних становится больше (см. также рис. 1). Пик поглощения с наибольшей амплитудой оптической плотности с ростом концентрации смещается в более длинноволновую область, а при концентрациях 0,3 и 0,4 моль/л смещение максимума приостанавливается.

В работе также был получен ряд зависимостей оптической плотности от времени для длин волн, при которых наблюдаются максимумы и ровные участки спектра (рис. 2). Полученные зависимости для «хлоридных» и «нитратных» гелей имеют выраженный периодический характер, причем при длинах волн максимумов амплитуда колебаний оптической плотности значительно больше, чем при длинах волн ровных участков. Но кроме сходств «хлоридного» и «нитратного» гелей существуют и отличия. Явным отличием является наличие плато на спектрах «нитратного» геля (рис. 1). При одной и той же концентрации «нитратного» и «хлоридного» гелей диапазон длин волн, в котором наблюдаются максимумы, а также количество наблюдаемых максимумов меньше у «хлоридного» геля (табл. 1—2).

Таблица 1

Длины волн максимумов оптической плотности для «хлоридного» геля при pH 5.1

C, моль/л	$\lambda_{\text{max}}$ , нм										
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	—	—	—	—	—

Таблица 2

Длины волн максимумов оптической плотности для «нитратного» геля при pH 5.1

C, моль/л	$\lambda_{\text{max}}$ , нм										
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

Как известно, спектральная кривая включает некантовую и кантовую составляющие [5]. Некантовая составляющая спектра обусловлена наличием упорядоченных областей, в частности, жидкокристаллических, результат взаимодействия которых со светом зависит от длины волны, кантовая составляющая спектра — электронными переходами, которые возможны на сопряженных связях и зависят от степени полимеризации [6]. Также одной из причин наличия максимумов и минимумов оптической плотности может быть поглощение и испускание электромагнитного излучения, обусловленное процессами сорбции–пептизации и обмена молекулами воды, в ходе которого происходит переход молекул воды в полимерных частицах из межмицеллярной фазы в гидратные слои и наоборот. Как можно судить из представленных графиков, поглощение света в спектрах силикагелей происходит главным образом из-за электронных переходов в полимерных цепочках кремниевой кислоты. 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.

Согласно выводам работ [7, 8] формирование оксигидратной матрицы протекает по автоволновому механизму. При этом в бесструктурной коллоидной среде происходит образование спиралевидных частиц — пейсмейкеров, математической моделью которых являются аттракторы [8, 9]. Пейсмейкеры имеют квантованные размеры и обладают свойствами фракталов: макроспираль образована аналогичными по форме микроспиральями, которые, в свою очередь, построены из спиралевидных частиц еще меньших размеров [7]. Таким образом, образовавшийся гель состоит из спиральных образований разного размера и бесструктурных гелевых агрегатов. Последние представляют собой низкомолекулярные полимерные частицы, без выраженной упорядоченности. Согласно данным воззрениям, максимумы на кривой поглощения света соответствуют определенным типоразмерам пейсмейкеров. При этом мы подразумеваем, что пейсмейкер данного типа составлен из однородных структурообразующих элементов, имеющих близкие степени полимеризации. Более длинные либо более короткие олигомерные цепи, входящие в структуру пейсмейкера, вытесняются в межмицеллярную среду. Их участие в реакциях согласно схеме, представленной в [3], приводит к снижению структурно–морфологического разнообразия представленных в геле полимерных агрегатов. Это выражается в увеличении рельефности полос поглощения с течением времени и их ограниченном количестве в полученных спектрах гелей. Следует отметить, что процесс формирования исходной сети пейсмейкеров достаточно быстрый по отношению ко времени эксперимента и происходит вместе с «квазизатвердеванием» геля, так как картина полос поглощения света выявляется уже через 10...20 часов после получения гелеобразующей смеси. Экспериментальные данные показали, что количество полос поглощения и положение основных пиков остается неизменным во времени для одной концентрации образца. Мы считаем, что при этом происходит структурирование геля во времени за счет образования низкомолекулярными частицами более крупных ассоциатов, но набор структурообразующих элементов все–таки сохраняется прежним.

Расширение спектрального диапазона полос поглощения и их числа при повышении концентрации исходных реагентов связано с увеличением структурно–морфологического разнообразия олигомеров кремниевой кислоты вследствие ускорения реакций полимеризации–деструкции поликремневой кислоты. При этом растет и разнообразие типоразмеров пейсмейкеров. На рис. 1 мы видим смещение самого большого пика оптической плотности в более длинноволновую область с ростом концентрации, а при концентрациях исходных растворов 0,3 и 0,4 моль/л смещение пика приостанавливается. Это объясняется различием в степенях полимеризации присутствующих в геле частиц, поглощающих свет данного диапазона. Из–за обогащения матрицы геля определенными термодинамически выгодными полимерными частицами энтальпия процессов полимеризации (сорбции), деструкции (пептизации), а также изменения конформации этих фрагментов в оксигидратах с различной концентрацией будет отличной, поэтому мы и видим батохромный сдвиг максимума на кривых поглощения. При концентрациях 0,3 и 0,4 моль/л смещение пика приостанавливается из–за присутствия в матрице геля одинаково термодинамически выгодных полимерных частиц и частиц с большей степенью полимеризации не образуется, либо все сорбционные центры уже заняты и дальнейшей сорбции мономеров не происходит.

Показанные на кинетических кривых (рис. 2) изменения амплитуды колебаний оптической плотности при созревании геля показывают, что процесс формообразования имеет периодический незатухающий характер, соответствующий неравновесности полимерных оксигидратных систем, как показано в работе [9]. Колебания оптической плотности и пики на кривых отражают процессы полимеризации–деструкции (сорбции–пептизации), протекающие через адсорбционный активный комплекс (ААК) [10]. Частота образования и разрушения ААК уменьшается с уменьшением структурно–морфологической неоднородности оксигидратов. Это положение хорошо иллюстрируется рис. 2. В «нитратном» геле частота колебаний выше по сравнению с «хлоридным», где состав олигомеров кремниевой кислоты более однороден. Процесс созревания сопровождается периодическим повышением и понижением оптической плотности при определенной длине волны, что соответствует периодическому изменению соотношения между частицами с разной степенью полимеризации в оксигидратной матрице и изменению шага спирали пейсмейкеров. Амплитуды колебаний увеличиваются при уменьшении частоты, но при условии большего упорядочения фрагментов, то есть при длинах волн максимумов мы наблюдаем поглощение света наиболее упорядоченными частицами, составляющими «стенки» пейсмейкеров. Теоретически эти колебания описываются периодическим изменением направления

оператора Лизеганга [11], связанного с вращением вектора поляризации гелевых фрагментов и направлением потока вещества по отношению к стенке пейсмейкера. Рост поглощения соответствует преимущественному протеканию реакций полимеризации, а падение соответствует деструкции полимерных фрагментов. Таким образом, кинетические кривые поглощения света дают информацию об интенсивности процессов структурирования геля. Подобные результаты получены в работе [12] на оксигидратах лантана.

Явным отличием гелей, полученных с помощью разных кислот, кроме вышеуказанных различий в частотах и числе максимумов поглощения света, является наличие плато областей для «нитратного» геля (рис. 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 [3], в реакциях формообразования гелей принимают участие все присутствующие в среде ионы (их вклад в процесс тем выше, чем выше их сорбционная способность). Как ранее показано в экспериментах по росту кристаллов [13], в «нитратном» геле окклюзия геля кремниевой кислоты внутри кристалла намного меньше, чем в «хлоридном». Это свидетельствует 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 полимеризации, уменьшается разнообразие структурообразующих элементов. В геле формируются пейсмейкеры, образованные олигомерами с более низкой степенью полимеризации. Этот фактор проявляется на спектрах «хлоридных» гелей, уменьшая число пиков поглощения и смещая их в более коротковолновую область.

Таким образом, по изменению спектров во времени можно судить об интенсивности различных эволюционных процессов в гелях.

## Заключение

В работе представлены экспериментальные данные состояния геля кремниевой кислоты по результатам оптических измерений, и проведен их анализ. Выдвинуто предположение о соответствии оптических параметров реальным физико-химическим процессам, происходящим в геле. Описана взаимосвязь оптических характеристик со структурно-морфологическими свойствами образующихся полимеров кремниевой кислоты и пейсмейкеров как структурных элементов геля. Полученные кинетические спектральные кривые имеют ярко выраженный периодический характер. Определяемые колебания соответствуют изменению во времени свойств достаточно больших ассоциатов-пейсмейкеров, в структурировании которых принимают участие ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Таким образом, в работе сделана попытка обобщить закономерности изменения оптических характеристик в процессе созревания гелей кремниевой кислоты, синтезированных при различных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования России и Правительства Челябинской области (грант 03-03-в № П2003328).

## Список литературы

1. Thumbs J., Kohler H.-H. Capillaries in Alginate Gel as an Example of Dissipative Structure Formation // Chem. Phys., 1996. V. 208. P.9—24.
2. Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. О сорбционных характеристиках оксигидратов некоторых редкоземельных элементов // Неорг. матер., 1995. Т. 31. № 12. С. 1562—1565.
3. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчейко С.В. Эффект периодической диффузионной проводимости в геле кремниевой кислоты // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН, 1999. №2. С. 70—76.
4. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В. Методология анализа процессов, происходящих в полимерных оксигидратных гелях // Хим. физ. и мезоскопия, 2000. Т. 2. № 1. С. 38—51.
5. Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В., Крупнова Т.Г. Оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН, 2001. № 3. С. 78—82.
6. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Авдин В.В. Взаимосвязь оптических и структурных характеристик оксигидратов некоторых тяжёлых металлов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2001. № 4. С. 53—57.

7. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Процессы самоорганизации в полимерных оксигидратах лантана // Химическая физика и мезоскопия, 2000. Т. 2. № 1. С. 74—83.
8. Сухарев Ю.И. и др. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. химии, 1998. Т. 61. № 6. С. 855—863.
9. 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.
10. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана // Журн. неог. хим., 1999. Т. 44. № 7. С. 1071—1077.
11. Sucharev Yu., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. Liesegang Operator. Liesegang Rings as the Common Gross-Property of Oxyhydrate Gel Polymer System // The Chemistry Preprint Server: physchem/0110021, 2001. October 28. <http://preprint.chemweb.com/physchem/0110021>
12. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Гришинова Н.А. Взаимосвязь оптических, сорбционных и структурно-морфологических характеристик оксигидратов лантана // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН, 2001. № 2. С. 79—84.
13. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Зайцев А.И., Небылицын Б.Д. Рост кристаллов  $\text{BaSO}_4$  в геле кремниевой кислоты // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН, 1999. Вып. 1. С. 80—86.