

УДК 546.831:621.3.014

DOI: 10.17223/24135542/2/4

**Ю.И. Сухарев¹, И.Ю. Апаликова², В.О. Апаликов³,
Ю.Д. Мещерякова³, О.В. Леонова³, И.А. Засоба²**

¹ ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия)

² ФГКБОУ ВПО Филиал Военного Учебно-Научного Центра Военно-Воздушных сил
«Военно-Воздушная Академия» (г. Челябинск, Россия)

³ ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (г. Челябинск, Россия)

Нелинейные системы на примере оксигидратов циркония

Процессы, протекающие в геле в процессе его старения, а именно: последовательный рост полимерных фрагментов, их деструкция и конформерные переходы гелевых фрагментов, т.е. структуризация и реструктуризация системы, обеспечивают временную периодичность свойств геля. Если рассматривать данную периодичность свойств с энергетической точки зрения, то мы имеем шумовые силовые пульсации в гелевых системах. Шумовые колебания системы – периодические временные изменения мгновенной динамической вязкости при течении гелей.

Ключевые слова: оксигидратный гель; самопроизвольный пульсационный ток; диффузный двойной электрический слой; расщепленная полимеризация; спайковый поток; оксигидраты циркония; гидратация цепи; гидратированные тетрамеры; шум нелинейной системы.

Введение

Как показал анализ реконструированных аттракторов, представленных в [1, 2], в ходе эволюции гель оксигидрата циркония претерпевает ряд структурных превращений, вызывающих смену геометрии и интенсивности действующих в оксигидрате ионно-кластерных потоков. Кроме того, при этом часто меняется и характер их проявления. Согласно особенностям изменения СПТ (самопроизвольный пульсационный ток или ток самоорганизации) во времени (в течение двух месяцев жизни гидрогеля) с помощью платиновых или графитовых электродов можно условно выделить четыре временных интервала возраста образцов: первый (1–24 сут), второй (25–40 сут), третий (41–54 сут), четвертый (55–60 сут).

Относительно высокие значения токовых спайков могут свидетельствовать о преобладании неких вторичных процессов «расщепленной» полимеризации или гидратной сшивки, т.е. вытянутости гелевых макромолекул. При этом количество гидратной воды в гелевых образцах либо уменьшается, либо возрастает. Это устанавливается в работе методами термогравиметрии. Сложные структурные превращения полимерных цепей оксигидрата циркония начинают происходить на 35–40-е сут старения геля и связаны с формированием нестабильных образований, обусловленных отщеп-

лением бо́льших количеств воды, чем на 20–30-е сут. С увеличением длины цепи ее нестабильность только возрастает, что резко увеличивает вероятность релаксации метастабильного состояния, т.е. деструкции цепи и отщепления воды. При определенной критической длине полимерной цепи должен происходить ее разрыв. Два получившихся в результате фрагмента являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. При разрыве полимерных цепей структурная вода выходит на поверхность и участвует в образовании удлинённых, диффузных двойных электрических слоёв. При этом вполне понятен и пульсационный характер явлений отщепления воды. Именно эти реакции обнаруживаются при регистрации ионно-кластерных спайковых потоков в электрохимической ячейке. Малые значения токов определяют процессы нивелирования деструкции полимерной матрицы и ее дегидратации. Исходя из этих предположений, наиболее полимерно-«расщепленными» образцами, т.е. образованными большими токовыми амплитудами по модулю, можно считать гели оксигидрата циркония, выдержанные в маточном растворе в течение 25–40 сут (2-й временной интервал). В этой временной области наблюдаются самые большие значения пульсационного тока (сотни нА) и максимальная потеря массы.

Полимеризация гидратированных частиц приводит к образованию термодинамически метастабильных полимерных фрагментов. С увеличением длины цепи ее нестабильность возрастает, а это в свою очередь увеличивает вероятность деструкции цепи [1, 3]. При определенной длине полимерной цепи происходит ее разрыв. Получившиеся в результате разрыва фрагменты являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. При разрыве полимерных цепей структурная вода выходит на поверхность и участвует в образовании удлинённых, диффузных ДЭС. Наблюдается периодический характер данных явлений. Таким образом, процессы, протекающие в геле в процессе его старения, а именно: последовательный рост полимерных фрагментов, их деструкция и конформерные (пептизационно-полимеризационные) переходы гелевых фрагментов, т.е. структуризация и реструктуризация системы, обеспечивают временную периодичность свойств геля. Если рассматривать данную периодичность свойств с энергетической точки зрения, то мы имеем шумовые силовые пульсации в гелевых системах [2]. Шумовые колебания системы – периодические временные изменения мгновенной динамической вязкости при течении гелей [3–5].

Экспериментальная часть

В ходе экспериментальной работы над проблемой импульсных токов (или кластерных потоков) самоорганизации оксигидратных систем были получены множественные отличающиеся кривые изменения токовых выплесков гелевой системы ГОЦ (гидратированный оксигидрат циркония) во времени [1–4]. Для количественной характеристики выплеска тока ГОЦ в экспериментах рассчитывалась некоторая величина ΔI , мкА по модулю

между верхними и нижними значениями выплесков тока на приведенных графиках (2, 4). В работах [3, 4] впервые показано самопроизвольное появление токовых спайков [6] в оксигидратных гелевых системах. Явление это неизвестное, нами еще малоизученное, однако авторам удалось установить пульсационный, волнообразный характер проявления токовых выплесков.

Для дисперсных гелевых оксигидратных систем d - и f -элементов характерно структурирование, которое является результатом действия между макромолекулами оксигидратной фазы разнонаправленных сил электростатического отталкивания и межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса [7]. Взаимодействие между макромолекулами, как правило, осуществляется при участии дисперсионной электролитной среды, а следовательно, ДЭС макромолекул в пространстве между двух электропроводящих пластин (платиновых или графитовых), связанных электрической цепью для регистрации токовых спайков. Поэтому изменение в пространственной ориентации ДЭС (или структуры ДЭС) макромолекул, содержащих ионные заряженные частицы и молекулы воды, должно напрямую оказывать влияние на процессы структурной организации системы в целом.

При исследовании влияния времени созревания геля в маточном растворе на величину спайковых токовых выплесков использовали реактор большой емкости (20 л) для синтеза геля [9]. Эксперимент выполнялся следующим образом. Свежеприготовленный гелеобразный осадок выдерживали в маточном растворе при очень медленном перемешивании в течение 60 сут. Для исследования изменения тока в системе гель оксигидрата циркония отбирали ежедневно из реактора, помещали в электрохимическую ячейку, в нашем случае прямоугольную, и измеряли ток самоорганизации [2]. Очень упрощенно (схематически) эксперимент показан на рис. 1.

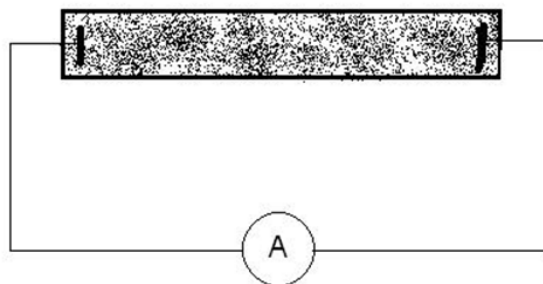


Рис. 1. Электрохимическая ячейка, содержащая оксигидратный осадок

В процессе синтеза контролировали pH раствора и доводили его до заданного значения ($\text{pH} = 9,25$). Электрохимическую ячейку с оксигидратом закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслоения гелевой системы. Процесс термостатировали ($T = 303 \text{ K}$). Все токоподводящие шины бронировали от внешних электромагнитных наводок.

После замера токов в системе гель переносили на фильтр «синяя лента», высушивали до воздушно-сухого состояния в течение месяца для по-

следующего термического анализа. Характерные примеры экспериментальных самопроизвольных пульсационных токов (СПТ) оксигидрата циркония, регистрируемые непрерывно в течение двух месяцев, представлены на рис. 2. Использовали ячейку с платиновыми электродами.

В ходе эволюции гель оксигидрата циркония претерпевает ряд структурных превращений, вызывающих смену интенсивности действующих в оксигидрате ионных потоков, а также меняется характер их проявления во времени. Как следует из полученных зависимостей СПТ, в течение двух месяцев жизни гидрогеля можно условно выделить четыре временных интервала (0–25, 25–40, 40–53 и более 53 сут). При этом наименьшими средними значениями амплитуды тока (M , нА) обладают образцы первого и последнего временного интервала, а максимумы токовых выплесков приходятся на второй и третий интервал. Конкурентные процессы полимеризационной сшивки, гидратации и деструкции (фрагментарного «расщепления») полимерных макромолекул геля оксигидрата циркония обуславливают его постоянную реструктуризацию. Таким образом, формирование во времени и пространстве новых «расщепленных» полимерных форм гелевой фазы приводит либо к выходу в окружающую дисперсионную среду ионов или гелевых олигомерных кластеров полимерной матрицы, либо к их связыванию частицами дисперсной фазы в процессе полимеризационного «расщепления» или гидратации [1, 2, 4, 5].

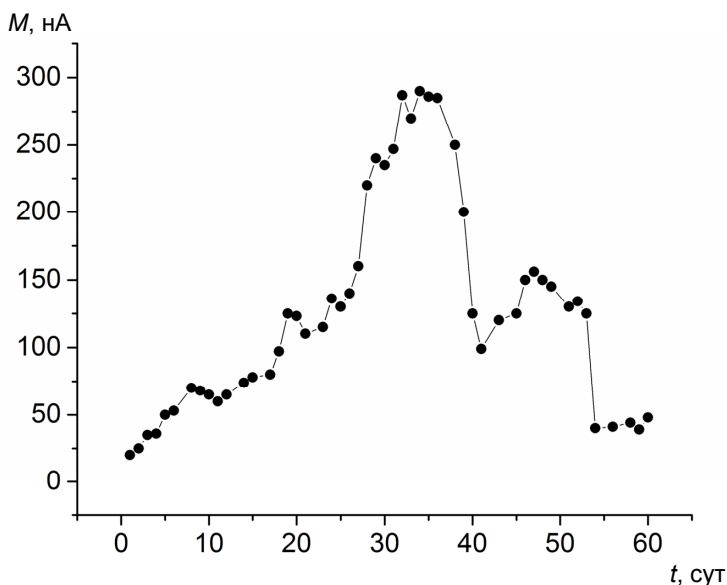


Рис. 2. Изменение средних значений тока в зависимости от времени выдержки цирконогеля в маточном растворе (платиновые электроды), где M — средний токовый выплеск, нА

При этом зарядовая емкость ДЭС (слой Гуи–Штерна) этих образований становится высокой вследствие их вытянутости, например спиралеобраз-

ной или смектической [3]. По-видимому, данные структуры должны быть близки к жидкокристаллическим [7]. Поэтому число заряженных кластеров, способных участвовать в ионно-молекулярных потоках, зависит от степени полимерной структурированности гелевой системы.

Таким образом, большие значения токов могут свидетельствовать о преобладании неких вторичных процессов «расщепленной» полимеризации или гидратной сшивки, т.е. вытянутости гелевых макромолекул. Малые значения токов определяют процессы нивелирования деструкции полимерной матрицы и ее дегидратации. Исходя из этих предположений, наиболее полимерно-«расщепленными» образцами, т.е. образованными большими токовыми амплитудами по модулю, можно считать гели оксигидрата циркония, выдержанные в маточном растворе в течение 25–40 сут (2-й временной интервал). В этой временной области наблюдаются самые большие значения пульсационного тока (сотни нА).

Следует заметить, что в представленных экспериментах значения токовых выплесков могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Дело в том, что поток катионных или анионных форм в геле, имеющий то или иное преимущественное направление, первоначально статистически равновероятен по направлению, в то время как прибор всегда считывает информацию строго определенным образом, а поэтому могут появляться и условно отрицательные значения.

Итак, расщепленную полимеризацию оксигидратов можно отождествить с соответствующими удлинёнными полимерными конформерами. Энергия перехода одного вида конформеров в другой находится на уровне тепловой энергии Больцмана. Это показано нами в [3, 7, 8]. При таких диссоционно-конформационных переходах степень гидратации и дегидратации конформеров может значительно различаться, следовательно, изменяется и величина ионно-кластерных потоков дисперсионной среды, определяющих самопроизвольные пульсационные всплески электротока в системе (см. рис. 1).

Таким образом, пульсационная картина СПТ есть отражение конформационно-структурного разнообразия геля.

Известно, что оксигидратные материалы представляют собой вещества, содержащие некоторое количество брутто-воды в своем составе, определяемое условиями синтеза и эволюции геля. Очевидно также, что вода, содержащаяся в оксигидратных материалах, определяет их структурно-морфологические особенности. Термолиз образцов оксигидрата циркония протекает в два этапа. Первому этапу соответствует эндотермический процесс (дегидратация), а второму – экзотермический эффект (раскалывание). Данные по термолизу оксигидрата циркония сведены в таблицу и показаны на рис. 3, 4.

Этап дегидратации, обусловленный отщеплением воды при нагреве образца, протекает в интервале температур: (50...350)°С с максимумом температур в пределах (136...163)°С. Для большей наглядности построена зависимость изменения максимумов температур дегидратации от времени старения геля в маточном растворе (рис. 4).

Некоторые параметры дегидратации образцов оксигидрата циркония

Возраст, сут	Температура максимума ($T_{\text{макс}}$), °C	Количество отщепленной воды, k , моль H_2O / моль ZrO_2	$\Delta H/k$, относит. ед.
1	$136,0 \pm 0,4$	$2,40 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,5$
2	$136,4 \pm 0,2$	$2,31 \pm 0,03$	$6,0 \pm 0,6$
3	$136,0 \pm 0,9$	$2,29 \pm 0,03$	$4,7 \pm 0,3$
4	$136,7 \pm 0,5$	$2,45 \pm 0,05$	$5,7 \pm 0,4$
5	$142,0 \pm 1,2$	$2,34 \pm 0,04$	$5,3 \pm 0,3$
6	$147,0 \pm 0,8$	$2,31 \pm 0,03$	$6,6 \pm 0,3$
8	$151,0 \pm 1,2$	$2,10 \pm 0,04$	$6,9 \pm 0,5$
9	$150,0 \pm 0,6$	$2,20 \pm 0,03$	$7,3 \pm 0,6$
10	$149,0 \pm 0,4$	$2,09 \pm 0,04$	$6,7 \pm 0,05$
11	$146,0 \pm 0,5$	$2,20 \pm 0,03$	$6,9 \pm 0,3$
12	$145,6 \pm 1,1$	$2,00 \pm 0,04$	$6,9 \pm 0,3$
14	$144,0 \pm 0,3$	$2,15 \pm 0,05$	$6,7 \pm 0,4$
15	$150,0 \pm 0,6$	$1,90 \pm 0,02$	$9,1 \pm 1,0$
17	$151,0 \pm 1,0$	$1,95 \pm 0,04$	$7,0 \pm 0,3$
18	$152,0 \pm 2,1$	$2,01 \pm 0,05$	$6,4 \pm 0,2$
19	$153,4 \pm 0,4$	$1,98 \pm 0,03$	
20	$150,0 \pm 0,3$	$1,97 \pm 0,02$	$6,9 \pm 0,5$
21	$147,0 \pm 0,5$	$1,98 \pm 0,03$	$6,7 \pm 0,7$
23	$146,0 \pm 0,2$	$1,81 \pm 0,01$	$8,0 \pm 1,0$
24	$146,5 \pm 0,5$	$1,80 \pm 0,01$	$8,1 \pm 1,0$
25	$147,0 \pm 0,9$	$2,03 \pm 0,03$	$6,4 \pm 0,3$
26	$151,0 \pm 0,7$	$2,00 \pm 0,02$	$6,1 \pm 0,5$
27	$154,0 \pm 1,5$	$1,80 \pm 0,03$	$7,3 \pm 0,7$
28	$157,1 \pm 1,1$	$1,69 \pm 0,04$	$6,7 \pm 0,5$
29	$163,0 \pm 1,2$	$1,76 \pm 0,01$	$11,2 \pm 1,0$
30	$159,0 \pm 0,9$	$1,74 \pm 0,02$	$9,4 \pm 0,5$
31	$155,2 \pm 1,3$	$1,76 \pm 0,02$	$9,3 \pm 0,5$
32	$154,3 \pm 0,8$	$1,74 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,3$
33	$159,0 \pm 0,7$	$1,84 \pm 0,04$	$8,1 \pm 0,3$
34	$160,0 \pm 1,1$	$1,72 \pm 0,02$	$9,5 \pm 0,5$
35	$158,0 \pm 0,9$	$1,66 \pm 0,02$	$7,8 \pm 1,0$
36	$157,1 \pm 0,8$	$1,95 \pm 0,04$	$6,1 \pm 0,5$
38	$156,0 \pm 0,4$	$1,87 \pm 0,02$	$6,2 \pm 0,3$
39	$153,2 \pm 0,3$	$2,02 \pm 0,01$	$6,2 \pm 1,0$
40	$145,4 \pm 0,2$	$2,10 \pm 0,01$	$5,2 \pm 1,0$
41	$142,1 \pm 0,5$	1	$5,1 \pm 0,5$
43	$144,4 \pm 0,4$	$2,10 \pm 0,02$	$5,2 \pm 0,5$
45	$151,2 \pm 0,3$		$5,6 \pm 0,3$
46	$154,0 \pm 0,3$	$2,14 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,3$
47	$156,0 \pm 0,5$	$2,12 \pm 0,04$	$5,5 \pm 0,5$
48	$150,0 \pm 0,9$	$2,15 \pm 0,05$	$5,6 \pm 0,4$
49	$144,0 \pm 0,8$	$2,20 \pm 0,03$	$5,7 \pm 0,3$
51	$148,1 \pm 1,2$	$2,30 \pm 0,04$	$5,7 \pm 0,3$
52	$150,5 \pm 1,5$	$2,25 \pm 0,03$	$6,6 \pm 0,3$
53	$151,1 \pm 1,1$	$2,20 \pm 0,03$	$6,7 \pm 0,7$

Возраст, сут	Температура максимума ($T_{\text{макс}}$), °C	Количество отщепленной воды, k , моль H_2O / моль ZrO_2	$\Delta H/k$, относит. ед.
54	$140,2 \pm 0,8$	$2,30 \pm 0,01$	$5,1 \pm 1,0$
56	$143,4 \pm 0,5$	$2,51 \pm 0,02$	$4,5 \pm 0,5$
58	$144,1 \pm 0,3$	$2,48 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,5$
59	$145,0 \pm 0,2$	$2,50 \pm 0,03$	$5,0 \pm 0,3$
60	$145,0 \pm 0,2$	$2,48 \pm 0,02$	$5,2 \pm 0,5$

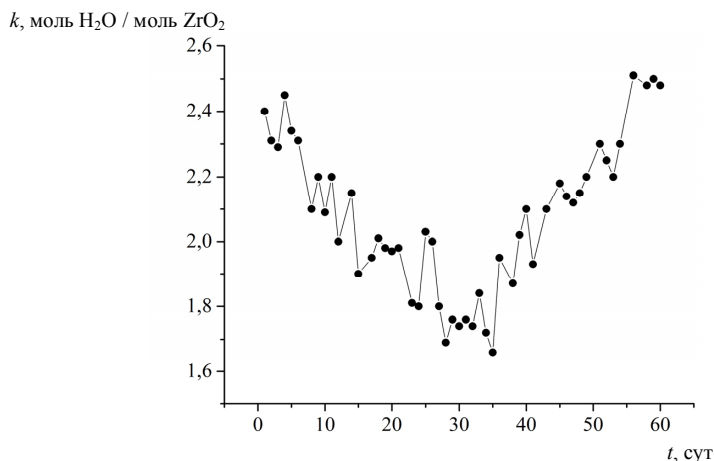


Рис. 3. Изменение содержания воды в образцах ОГЦ при старении в маточном растворе

График этой зависимости представляет собой совокупность высокочастотных колебаний на фоне низкочастотной гармоник. Полупериод низкочастотной гармоник составляет приблизительно 60 сут, а наложенных на нее высокочастотных колебаний – приблизительно 10 сут.

Если обратить внимание на низкочастотные гармоники, то отчетливо виден колоколообразный характер их изменения, причем в области максимума прослеживаются токовые выплески с наибольшими амплитудами. Эти амплитуды соответствуют вытянутым гелевым фрагментам. То есть наиболее высокие температуры дегидратации гелевых образцов отображают и наиболее структурированный, «расщепленно-удлиненный» (полимерно ол- или гидратно-сшитый), жидкокристаллический, или мезофазо-подобный, оксигидрат.

Как следует из рис. 3, на котором показано изменение содержания воды в образцах ОГЦ (k , моль H_2O / моль ZrO_2) при старении в маточном растворе, гель уже завершил стадию реструктуризации и потерял (отщепил) воду по механизму, описанному ниже и в [1, 2, 7]. Действительно, на рис. 3 имеется минимум, соответствующий максимальным токовым выплескам. Далее данная структура «расщепленной» полимеризации или гидратации претерпевает деструкцию (разваливается), и гель вновь адсорбирует (при-

соединяет) воду. Данное явление осуществляется на фоне высокочастотных явлений реструктуризации.

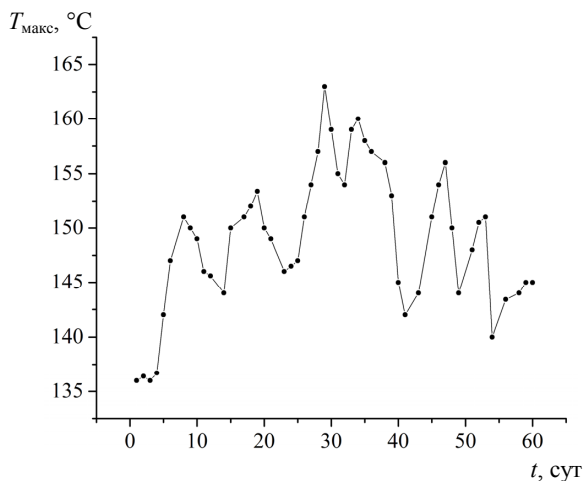


Рис. 4. Изменение максимумов температур дегидратации образцов ОГЦ при старении в маточном растворе

Механизм структурирования оксигидратных кластеров в неравновесных условиях. В качестве мономерного звена неравновесной полимерной цепи оксигидратной системы могут выступать различные оксигидратные формы циркония общей формулы $ZrO_2(H_2O)_n$. Детальный анализ возможных мономерных звеньев в рамках полуэмпирического квантовохимического метода ZINDO/1 показал, что зависимость энтальпии гидратации ΔH_f от степени гидратации n имеет экстремальный характер. Полученная зависимость не противоречит экспериментальным фактам. Обычно считается [11], что структурную основу гелевых полимерных образований оксигидрата циркония составляет циркониевая кислота $ZrO(OH)_2$ (или $ZrO_2(H_2O)$) или ее гидратированная форма $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$ (или $ZrO_2(H_2O)_2$). В данных соединениях вода является валентно-связанной. Добавка следующей молекулы воды осуществляется уже в координационную сферу.

Рождение полимерной цепи может представлять собой взаимодействие пары (первоначально, например, мономерных) кластерных звеньев. Следует рассматривать такие варианты взаимодействия:

Первый вариант

- I.1. $2 ZrO_2(H_2O) \rightarrow (ZrO_2(H_2O))_2$; $\Delta H = -105,89$
- I.2. $ZrO_2(H_2O)_2 + ZrO_2(H_2O) \rightarrow ZrO_2(H_2O)_2 \cdot ZrO_2(H_2O)$; $\Delta H = -58,75$
- I.3. $2 ZrO_2(H_2O)_2 \rightarrow (ZrO_2(H_2O)_2)_2$; $\Delta H = -17,01$
- I.4. $ZrO_2(H_2O)_2 + ZrO_2(H_2O)_3 \rightarrow ZrO_2(H_2O)_2 \cdot ZrO_2(H_2O)_3$; $\Delta H = -49,01$
- I.5. $2 ZrO_2(H_2O)_3 \rightarrow (ZrO_2(H_2O)_3)_2$; $\Delta H = -81,90$
- I.6. $ZrO_2(H_2O)_3 + ZrO_2(H_2O)_4 \rightarrow ZrO_2(H_2O)_3 \cdot ZrO_2(H_2O)_4$; $\Delta H = -118,50$
- I.7. $2 ZrO_2(H_2O)_4 \rightarrow (ZrO_2(H_2O)_4)_2$; $\Delta H = -121,62$

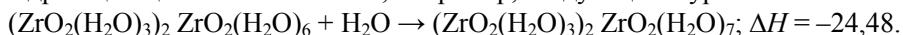
Второй вариант

- II.1. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$; $\Delta H = -80,99$
 II.2. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_3$; $\Delta H = -85,35$
 II.3. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$; $\Delta H = -180,84$
 II.4. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$; $\Delta H = -123,22$
 II.5. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$; $\Delta H = -108,50$
 II.6. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7$; $\Delta H = -111,70$

Третий вариант

- III.1. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2$; $\Delta H = -139,51$
 III.2. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})$; $\Delta H = -180,34$
 III.3. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$; $\Delta H = -146,32$
 III.4. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_3 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$; $\Delta H = -168,68$
 III.5. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$; $\Delta H = -190,66$
 III.6. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$; $\Delta H = -134,01$
 III.7. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6)_2$; $\Delta H = -152,58$
 III.8. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7$; $\Delta H = -371,28$
 III.9. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_8 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_8$; $\Delta H = -153,02$
 III.10. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_9$; $\Delta H = -207,72$
 III.11. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_{10} \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$; $\Delta H = -143,08$

Конкуренцию всем этим процессам составляет гидратация. Реакции гидратации цепей описываются, например, следующими уравнениями:



Из детального рассмотрения процессов гидратации следует, что наиболее выгодные пента- и дигидратные формы зарождающихся полимерных кластеров должны иметь наибольшее концентрационное содержание в растворе. Эта ситуация детально рассмотрена нами в [9]. Минимально возможное присоединенное количество воды приводит к формированию гепта-, тетра- и тригидратных образований.

В этих реакциях гидратации, так же как и при полимерной димеризации, процесс гидратации может составить конкуренцию процессу роста тримеров [8]. Гидратация димерной цепи описывается, например, уравнением ($\Delta H_r = 58,54$): $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

Совершенно очевидно, что процесс тримеризации также конкурирует с реакцией гидратацией при взаимодействии $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2$ с мономерными звеньями начиная от тригидрата до гексагидрата (т.е. от $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ до $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$). В остальных случаях димеру и мономеру энергетически выгоднее находиться в растворе в виде самостоятельных гидратированных соединений. Наиболее энергетически выгодным представляется присоединение к димеру гекса- и тетрагидратной форм мономера. Однако тетрагидратная и гексагидратная формы оксигидрата не являются в растворе самыми вероятными образованиями.

Присоединение при полимеризации доминирующей гидратной формы – пентагидрата (реакция П.4) – является термодинамически самым вероятным процессом в данном случае, однако ведет к формированию метастабильного (т.е. не самого вероятного) продукта $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$. Это соединение, казалось бы, может присоединить воду с образованием энергетически более выгодного соединения $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$. На самом же деле это не так, что объясняется структурными особенностями тримеров $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ и $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

Гидратная вода в них располагается во внутренней области соединения между молекулами оксида циркония и обеспечивает связь между мономерными звеньями [7]. При гидратации соединения $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ молекула воды не может непосредственно попасть во внутреннюю область, поэтому гидратация такой цепи не является энергетически эквивалентной реакции простого присоединения гексагидратной формы к димеру. После такой усложненной гидратации потребуется изомеризация, включающая раскрытие внутренней области, проникновение в нее молекулы воды и вновь последующее закрытие. Данный процесс представляется достаточно сложным, а поэтому маловероятен.

Более вероятным видится процесс, включающий деструкцию тримера $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ с гидратацией димера и пентагидратной формы мономера. Такой процесс требует затратить всего 6,60 ккал/моль (реакция, обратная П.4). Впоследствии произойдет присоединение образованного гексагидрата к димеру с выделением –28,68 ккал/моль (процесс П.5). В этом случае энтальпия реакции деструкции $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ может рассматриваться в качестве энергии активации образования более выгодной цепи $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Такая величина энергетического барьера (6,60 ккал/моль) невелика и сопоставима с энергией активации диффузии.

Если рассматривать дальнейший рост оксигидратной цепи в сравнении с образованием наиболее выгодного тримера $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$, то точно так же возможны продолжения реакции взаимодействия тримера с различными гидратированными формами мономерных звеньев.

Таким образом, установлена высокая кинетическая вероятность присоединения пентагидратного оксида циркония. Это приводит к образованию термодинамически метастабильных полимерных цепей. С увеличением длины цепей их нестабильность возрастает, что резко увеличивает вероят-

ность релаксации метастабильного состояния, т.е. деструкции цепи. При определенной длине полимерной цепи происходит ее разрыв. Два получившихся в результате фрагмента являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. В случае недостатка мономеров в растворе рост цепей продолжится за счет изотермической перегонки менее стабильных цепей в более стабильные. Таким образом, последовательный рост цепей и их дискретная деструкция обеспечивают временную периодичность свойств геля.

Интересны и структурные особенности образования полимерной цепи. Расположение мономерных звеньев в наиболее выгодном тетрамере $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7$, представленном на рис. 5, напоминает начало витка спирали [7].

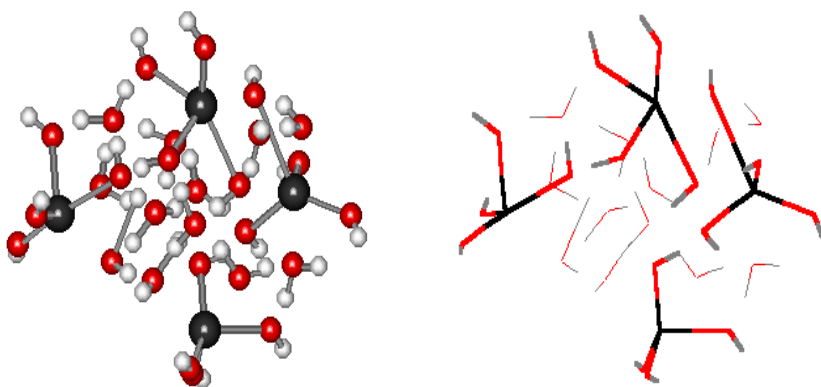


Рис. 5. Структура гидратированного тетрамера $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7$ (тонкими линиями показаны связи воды)



При этом молекулы связанной воды располагаются в центре витка, создавая некоторый стержень, обеспечивающий структурообразование. Полученная в результате моделирования структура вполне соответствует структурным закономерностям, предположенным в [10].

Именно все эти рассмотренные сложные структурные превращения полимерных цепей оксигидрата циркония начинают протекать на 35–40-е сут старения геля и связаны с формированием нестабильной структуры, содержащей большее количество воды, чем на 20–30-е сут (см. рис. 3). С увеличением длины цепи ее нестабильность возрастает, что резко увеличивает вероятность релаксации метастабильного состояния, т.е. деструкции цепи. При определенной длине полимерной цепи должен происходить ее разрыв. Два получившихся в результате фрагмента являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. При разрыве полимерных цепей структурная вода выходит на поверхность и участвует в образовании

удлиненных, диффузных ДЭС. При этом вполне понятен и пульсационный характер явлений отщепления воды (рис. 3).

Именно эти реакции обнаруживаются при регистрации ионно-кластерных потоков в электрохимической ячейке, описанной нами ранее, а также при термогравиметрическом исследовании гелей оксигидрата циркония после ионно-кластерных выделений.

Заключение

Исследован шум нелинейных систем типа оксигидрата циркония, который определяется последовательностью выбросов, например нанотока или «спайков» заряженных ионных кластеров, и анализируются свойства кластерных образований.

При полимеризационном росте длины оксигидратных цепей или иных конформационных изменениях возрастает их нестабильность и резко увеличивается вероятность релаксации метастабильных состояний, поэтому наблюдается деструкция макромолекулярных ДЭС. При определенной длине полимерной цепи происходит их разрыв с разрушением ДЭС. Получившиеся в результате фрагменты являются более стабильными и могут вновь продолжить рост.

Таким образом, последовательный рост цепей и их дискретная деструкция обеспечивают временную периодичность свойств геля и образование направленных потоковых движений заряженных ионно-кластерных частиц. Подобное образование почти гармонического шума, как и шум в реальных биологических нейронах, реализуется в форме взрывного поведения зарядовых выделений в неорганических оксигидратных системах. Этот эффект известен как стохастический резонанс. Наличие стационарного шума в возбудимых системах ведет к возникновению нового временного масштаба – среднего времени возбуждения новых спайков (т.е. ионно-потоковых выделений). При этом возбуждаемые системы в присутствии шума демонстрируют эффект когерентного резонанса.

Пульсационная картина спайковых потоковых выделений кластеров есть отражение конформационно-структурного разнообразия геля. Это подтверждается данными термогравиметрии.

Литература

1. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Prokhorova A.Yu., Lebedeva I.Yu. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels // Wseas transactions on circuits and systems. 2005. Vol. 4, is. 11. P. 1477–1484.
2. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 468 с.
3. Sucharev Yu.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications, 2007. P. 433.
4. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М., Марков Б.А. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата

- иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2003. № 4 (21). С. 125–130.
5. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация гелей в потенциале Леннарда-Джонса // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2004. № 3 (24). С. 86–91.
 6. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е., Нейман А.Б., Стрелкова Г.И., Шиманский-Гейер Л. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. 529 с.
 7. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Потемкин В.А. Изучение зависимости спектров поглощения полимеров $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$ от степени полимеризации квантово-химическими методами // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2001. № 130. С. 73–77.
 8. Сухарев Ю.И., Прохорова А.Ю. Токовые выплески в гелях оксигидрата циркония как сопровождающий релаксационный фактор формирования структурных особенностей // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математика, физика, химия. Вып. 10, № 7 (107). С. 118–125.
 9. Анищенко В.С., Астахов В.В., Владивасова Т.К. [и др.] Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. 544 с.
 10. Сухарев Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математика, физика, химия. 2007. Вып. 8, № 3 (75). С. 89–94.

Авторский коллектив:

Апаликов Виталий Олегович – студент группы АТ-269 кафедры эксплуатации автомобильного транспорта автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Апаликова Инна Юрьевна – канд. хим. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин ФГКБОУ ВПО Филиал Военного Учебно-Научного Центра Военно-Воздушных сил «Военно-Воздушная Академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Леонова Ольга Владимировна – магистр группы АТ-168 автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Мешерякова Юлия Дмитриевна – магистр группы АТ-267 автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Сухарев Юрий Иванович – профессор, академик РАЕН, д-р. хим. наук, профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия). E-mail: sucharev74@mail.ru.

Засоба Игорь Александрович – курсант группы КО-223 факультета № 2 ФГКБОУ ВПО Филиал Военного Учебно-Научного Центра Военно-Воздушных сил «Военно-Воздушная Академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 30-44. DOI: 10.17223/24135542/2/4

**Yu.I. Sukharev¹, I.J. Apalikova², V.O. Apalikov³, Ju.D. Meshcheryakova³,
O.V. Leonova³, I.A. Zasoba²**

¹ *Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russia)*

² *Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force (Chelyabinsk, Russia)*

³ *South-Ural State University (National Research University) (Chelyabinsk, Russia)*

Nonlinear systems on the example of zirconium oxyhydrate

Polymerization hydrated particles leads to the formation of thermodynamically metastable polymer fragments. With increasing chain length increases its instability,

which in turn increases the probability of destruction of the circuit. At a certain length of its polymer chain rupture occurs. The resulting fracture fragments are more stable and can continue to grow once again. At rupture of polymer chains, structural water comes onto the surface and participates in the formation of elongated, diffuse DES. There is a periodic nature of these phenomena. Thus, the processes occurring in the gel during its aging, namely the consistent growth of polymer fragments, and their destruction, and conformational (PEPTIZATION-polymerization) transitions gel fragments, that is, the structuring and restructuring of the system, provide a temporary frequency properties of the gel. If we consider this periodicity of properties in terms of energy, we have the power ripple noise in gel systems. Noise vibrations of the system – are periodic temporal variations of the instantaneous dynamic viscosity within gels.

As the analysis of the reconstructed attractors in the evolution of zirconium oxyhydrate gel undergoes a series of structural transformations that cause the change of geometry and intensity of the current in oxyhydrate cluster ion flows. In addition, the nature of their symptoms is often changed. According to a particularly changes SPT (spontaneous pulsating current or current self-organization) in time (within two months of the life of the hydrogel). Using platinum or graphite electrodes can be divided into four time slots aged samples: the first (1–24 days), second (25–40 days), the third (41–54 days), the fourth (55–60 days).

Relatively high values of current spikes may indicate a predominance of certain secondary processes "digested" polymerization or crosslinking of hydration, ie elongation gel macromolecules. The quantity of water of hydration of the gel sample either decreases or increases. It is set in the methods of thermogravimetry. At a certain critical length of the polymer chain must be her break. Two Resulting fragments are more stable and can continue to grow once again. At rupture of polymer chains, structural water comes onto the surface and participates in the formation of elongated, diffuse DES. This is quite understandable and pulsating nature of the phenomena of elimination of water. These reactions are found in the registration cluster ion spike flows in the electrochemical cell.

Keywords: oxyhydrate gel systems; spontaneous pulsating current; diffuse double layer; split polymerization spike ptok; zirconium oxyhydrate; hydration chain hydrated tetramers; noise; nonlinear system.

References

1. Sukharev, Yu.I., Markov, B.A., Prokhorova, A.Yu. & Lebedeva, I.Yu. (2005) Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels. *Wseas transactions on circuits and systems*. 4 (11). pp. 1477-1484.
2. Sukharev, Yu.I. & Markov, B.A. (2005) *Nelineynost' gelevykh oksigidratnykh system* [The nonlinearity of the gel oxyhydrate systems]. Ekaterinburg: UrB RAS.
3. Sucharev, Yu.I. (2007) *Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Pulications.
4. Sukharev, Yu.I., Sukhareva, I.Yu., Kostryukova, A.M. & Markov, B.A. (2003) Teoreticheskoe rassmotrenie elektroforeticheskikh periodicheskikh kharakteristik geley oksigidrata ittriya i tsirkoniya [Theoretical consideration of electrophoretic periodic characteristics of oxyhydrate of yttrium and zirconium gels]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk*. 4(21). pp. 125-130.
5. Markov, B.A., Sukharev, Yu.I. & Sukhareva, I.Yu. (2004) Samoorganizatsiya geley v potentsiale Lennard-Dzhonsa [Self-organization of gels in the potential of Lennard-Jones]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk*. 3(24). pp. 86-91.

6. Anishchenko, V.S., Astakhov, V.V., Vadivasova, T.E., Neyman, A.B., Strelkova, G.I. & Shimanskiy-Geyer, L. (2003) *Nelineynye efekty v khaoticheskikh i stokhasticheskikh sistemakh* [Nonlinear effects in chaotic and stochastic systems]. Moscow; Izhevsk: Institute of computer research.
7. Sukharev, Yu.I., Lyman', A.A. & Potemkin, V.A. (2001) Izuchenie zavisimosti spektrov pogloshcheniya polimerov ot stepeni polimerizatsii kvantovo-khimicheskimi metodami [Research of dependency of polymers absorption spectrum $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$ on the degree of polymerization by quantum-chemical methods]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk*. 130. pp. 73-77.
8. Sukharev, Yu.I. & Prokhorova, A.Yu. (2008) Tokovye vypleiski v gelyakh oksigidrata tsirkoniya kak soprovozhdayushchiy repenny faktor formirovaniya strukturnykh osobennostey [Current splashes in zirconium oxyhydrate gels as accompanying factor of the structural specialties formation]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Matematika, fizika, khimiya – Bulletin of the South Ural State University. Mathematics, Physics, Chemistry*. 10/7(107). pp. 118-125.
9. Anishchenko, V.S., Astakhov, V.V., Vladivasova, T.K. et al. (2003) *Nelineynye efekty v khaoticheskikh i stokhasticheskikh sistemakh* [Nonlinear effects in chaotic and stochastic systems]. Moscow; Izhevsk: Institute of Computer Research.
10. Sukharev, Yu.I. (2007) Kolloidno-khimicheskiy variant mekhanizma diffuzii Arnol'da [Colloid-chemical variant of the mechanism of Arnold diffusion]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Matematika, fizika, khimiya – Bulletin of the South Ural State University. Mathematics, Physics, Chemistry*. 8/3(75). pp. 89-94.

Information about authors:

Apalikov Vitaly O., student AT-269 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Apalikova Inna Yu., dosent, Candidate of Chemistry. Department of technical disciplines. FGKBOU VPO Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force, "Air Force Academy", Department of technical disciplines (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Leonova Olga V., master of science AT-168 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Meshcheryakova Julia D., master of science AT-267 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Sukharev Yuri I., professor, Academy of Natural Sciences, Head Department of Solid State Chemistry and nanoproceses. HPE "Chelyabinsk State University with" Department of Chemistry, Department of Chemistry of Solid State and nanoproceses (Chelyabinsk, Russia). E-mail: sucharev74@mail.ru.

Zasoba Igor A., student of group KO-223, Department № 2 FGKBOU VPO Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force, "Air Force Academy", Department of technical disciplines (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.