

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ В ГЕЛЯХ АЛКОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Представлялось целесообразным рассмотреть одну из важных характеристик структурированных систем – прочность: чем определяется прочность гелеобразных осадков на электродах, какие заключения можно делать на основании измерения их прочности и какие условия необходимо соблюдать, чтобы обеспечить возможность однозначной трактовки результатов измерений.

1. Фрактальность гелей

Современные представления о структуре гелей основаны на концепции фрактальности [1] и содержат информацию о том, как пространственная сетка (гель) образуется коллоидными частицами при малых концентрациях частиц [2, 3]. В данной работе в широком диапазоне скоростей сдвига измерена вязкость геля, образованного алкоксидом металла при объемной концентрации частиц в золях 2,5 %. Теоретическая интерпретация экспериментальных результатов получена с помощью фрактальных представлений.

Дисперсной фазой коллоидной системы служили сферические наночастицы изопропоксида

алюминия Al(OR)_3 практически равного диаметра $2a = 1,4 \cdot 10^{-8}$ м с жидкой фазой – изопропиловым спиртом с добавками уксусной кислоты до вязкости $\eta_0 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Константу Гамакера A и величину зазора между контактирующими частицами h оценили как $A \approx (1,5-2) \cdot 10^{-19}$ Дж и $h \approx 6 \cdot 10^{-10}$ м, что отвечает энергии связи $E/kT \approx 35-50$. В покое система не течет и внешне представляет собой прозрачный гель. Величина напряжения сдвига σ золя, находящегося в ячейке типа конус – плоскость ротационного вискозиметра “Реометрикс – 705”, определялась при заданной постоянной в пределах каждого измерения по возрастающей от измерения к измерению

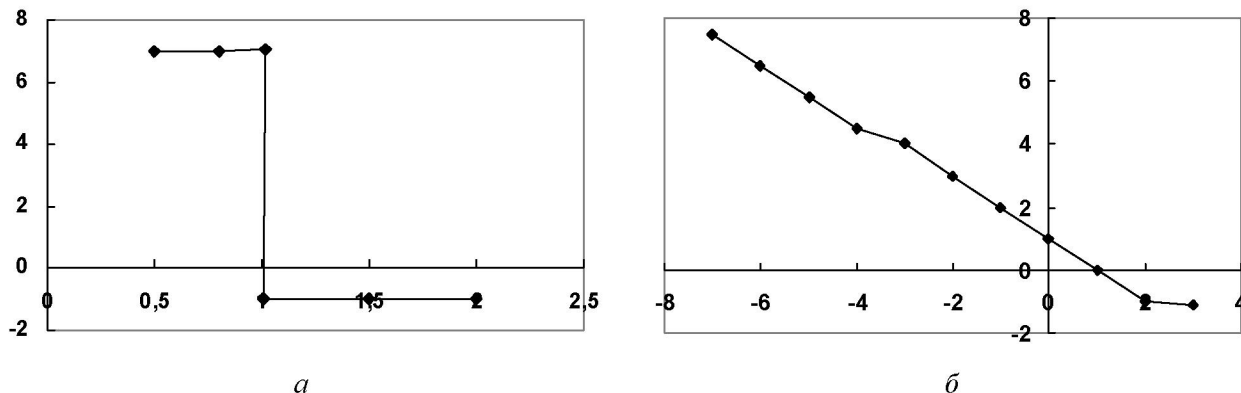


Рис. 1. Логарифмическая зависимость вязкости системы «изопропилат алюминия– (изопропанол + уксусная кислота)»: *a* – от напряжения сдвига, ось абсцисс – логарифм напряжения сдвига $\log \sigma$, ось ординат – логарифм вязкости $\log \eta$; *b* – от скорости сдвига, ось абсцисс – логарифм скорости сдвига $\log \epsilon$, ось ординат – логарифм вязкости $\log \eta$

скорости сдвига ϵ . Воспроизводимость результатов проверяли путем повторения экспериментов при изменении углов между конусом и плоскостью измерительной ячейки и их диаметров.

График зависимости вязкости системы η от σ показывает существование при $\sigma > \sigma_c$ ньютоновских режимов с вязкостями, отличающимися на 9 порядков (рис. 1, а). Переход от одного режима в другой происходит практически при постоянном напряжении $\sigma_c \approx 10$ Па. Значения скорости сдвига, отвечающие началу и концу перехода, равны приблизительно 10^{-7} и 10^2 с $^{-1}$ (рис. 1, б).

Рассматривая известные модели структуры разбавленных коллоидных агрегатов и гелей [1–4], можно заключить, что фрактальная структура возникает в процессе случайной агрегации частиц при условии образования жестких связей между частицами, не допускающих перестроек случайно возникающих рыхлых структур в плотные [2, 4] (рис. 2, а). Характеристикой фракталь-

ной агрегации является фрактальная размерность D , связывающая число частиц в агрегатах N , их линейные размеры R и размер одной частицы a :

$$N \approx \left(\frac{R}{a}\right)^D, \quad D < 3. \quad (1)$$

При сколь угодно малой объемной концентрации частиц c агрегаты в процессе необратимой фрактальной агрегации приходят в контакт (рис. 2, б) и образуют гель (рис. 2, в). Характеристикой структуры геля является средний размер “ячейки сетки”, совпадающий со средним размером контактировавших агрегатов. Концентрационная зависимость размера ξ может быть установлена из тех соображений, что средняя концентрация частиц во фрактальном агрегате размера ξ должна совпадать с концентрацией коллоидных частиц в системе $N(\xi) / \xi^3 \approx \frac{c}{a^3}$ [5, 6]. Отсюда, используя формулу (1), имеем

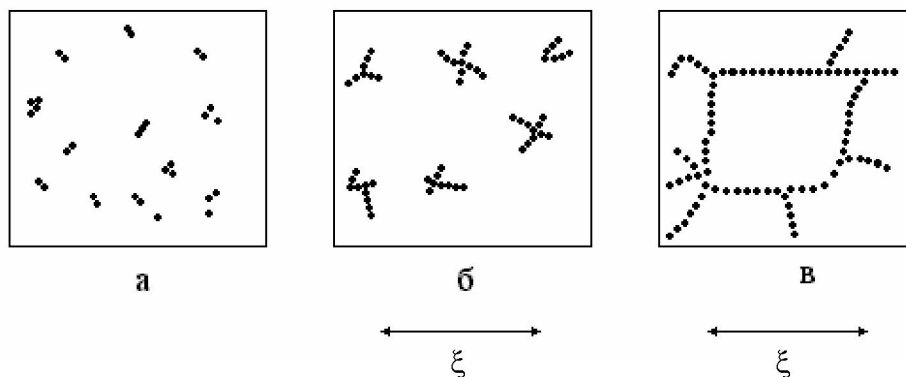


Рис. 2. Схема образования геля при фрактальной агрегации: *a* – ранняя стадия процесса; *b* – состояние контактирующих агрегатов; *в* – состояние геля

$$\xi / a \approx c^{-\frac{1}{3-D}}. \quad (2)$$

Существование характерного размера ξ в разбавленных коллоидных алкоксидных гелях и его зависимость от концентрации вида (2) подтвердились нами в экспериментах по рассеянию нейтронов. Значения размера ячейки геля ξ , вычисленные по формуле (2) для нашей системы ($c = 0,025$, $2a = 0,014$ мкм), приведены в таблице. Использовано несколько возможных при случайной агрегации значений фрактальной размерности D [7]. Переходя к анализу значений вязкости $\eta_1 = 10^7$ Па·с и $\eta_2 = 10^{-1}$ Па·с, измеренных при напряжениях $\sigma < \sigma_c$ и $\sigma > \sigma_c$, заметим, что η_2 на порядок больше значения вязкости жидкой фазы η_0 . Предположим, что структура при $\sigma > \sigma_c$ в изученном интервале σ отвечала состоянию контактирующих, но не связанных в сетку фрактальных агрегатов (состояние, схематически показанное на рис. 2, б). При $\sigma < \sigma_c$ структуру будем считать в прямом смысле гелем, т.е. состоянием связанных в сетку агрегатов (рис. 2, в).

Какова же причина перехода системы из одного состояния в другое? Для того чтобы теоретически оценить значения вязкости η_1 и η_2 в каждом из указанных состояний, используем известное соотношение

$$\eta \approx G \cdot \tau_1, \quad (3)$$

где G – упругий модуль сдвига системы; τ – время релаксации напряжения, вызванного малой мгновенной деформацией сдвига.

Упругие модули геля и системы контактирующих агрегатов примерно одинаковы и определяются модулем агрегата размера ξ . Соотношение, позволяющее оценивать модули фрактальных коллоидных агрегатов, было получено в [8]:

$$G(\xi) \approx \alpha G_0 / (\xi / a)^3 N_{\text{red}}(\xi). \quad (4)$$

Здесь G_0 – модуль сдвига материала, из которого состоят коллоидные частицы; $\alpha < 1$ – коэффициент, учитывающий уменьшение модуля сдвига в прослойках между частицами; $N_{\text{red}}(\xi)$ – число недублированных, или “красных”, связей в скелете агрегата размера ξ [9]. Скелет – часть агрегата, передающая напряжение от одного конца агрегата к другому. Значительную часть скелетов типичных агрегатов представляют цепочки последовательно связанных коллоидных частиц – “красные” связи; при разрыве такой связи

агрегат разделяется на два фрагмента. Время релаксации напряжения в геле, $\tau_1(\xi)$, определяется временем разрыва скелета агрегата размера ξ . Из рис. 1, а, б можно установить, что в состоянии геля диссипируемая в системе энергия настолько мала, что система должна находиться практически в состоянии теплового равновесия. Поэтому механизм, приводящим к разрыву скелета, могут быть только тепловые флуктуации. При этом с подавляющей вероятностью разрываются “красные”, а не “дублированные связи”, и для оценки $\tau_1(\xi)$ можно записать

$$\tau_1(\xi) \approx \tau_0 e^{E/kT} / N_{\text{red}}(\xi), \quad (5)$$

где τ_0 – период тепловых колебаний пары связанных частиц; E – энергия связи. Величины $N_{\text{red}}(\xi)$ и ξ связывает фрактальная размерность “красных” связей D_{red} в [9]:

$$N_{\text{red}} \approx (\xi / a) D_{\text{red}}. \quad (6)$$

С помощью этого соотношения, используя формулы (2)–(5), можно провести оценку вязкости геля свойствами сплошного объекта [10].

$$\eta_1 \approx \alpha G_0 \tau_0 \cdot e^{E/kT} \cdot c \frac{3 + 2D_{\text{red}}}{3 - D}. \quad (7)$$

Учитывая этот факт, можно записать для коэффициента вращательного трения агрегата $f \approx B\pi \cdot \eta_0 \xi^3$, где численный коэффициент $B > 1$ призван учесть несферичность объекта. Строго говоря, нельзя дать точной оценки η_1 по формуле (7) в связи с тем, что стоящая в показателе экспоненты величина E/kT не известна нам точно. Тем не менее, выбирая $E/kT \approx 53$, $\alpha G_0 \sim 10^{10}$ Па (модуль сдвига оксида алюминия $\sim 3 \cdot 10^{10}$ Па), оценивая $\tau_0 \sim 10^{-10}$ с и полагая $x = 6$, получаем $\eta_1 \sim 10^7$ Па·с, что согласуется с экспериментальным значением. Тот факт, что вязкость η_1 существенно больше вязкости η_2 , можно объяснить тем, что время релаксации напряжения при сдвиге геля τ_1 существенно больше времени релаксации при сдвиге системы контактирующих агрегатов τ_2 . Время τ_2 оценивается как время релаксации угла поворота агрегата размера ξ с модулем $G(\xi)$, окруженного жидкостью с вязкостью η_0 . Гидродинамические свойства агрегата при таком движении сходны с данными из работы

[11]. Отсюда время релаксации $\tau_2 \approx \frac{B\pi\eta_0}{G(\xi)}$, а учитывая формулу (3), можно определить вязкость системы контактирующих агрегатов η_2 :

$$\eta_2 \approx V\pi\eta_0, V > 1. \quad (8)$$

Полученная оценка хорошо согласуется с экспериментальным значением. Как видно из (8), отмечаем η_2 от вязкости η_1 является отсутствие концентрационной зависимости. Причиной, которая заставляет систему переходить из состояния геля в состояние контактирующих агрегатов, можно считать возрастание энергии, диссипируемой при течении. Допустим, что в нашем случае можно применить элементарную модель [12], рассматривающую течение структурированных систем как процесс непрерывного разрыва и восстановления связей. В нашей системе связями являются скелеты агрегатов размера ξ , разрыв происходит при разрыве связи между двумя коллоидными частицами скелета, восстановление – при встрече каких-либо разорванных фрагментов. Пусть P – доля связей (или скелетов), которые находятся при данной скорости сдвига в состоянии “разорвано”; время t – среднее время от разрыва связи до восстановления. Для разрыва связи требуется энергия, равная энергии связи пары коллоидных частиц E . Отсюда в среднем в единицу времени в объем ξ должна поступать энергия PE/t . Считаем, что если эта величина и диссипируемая при течении мощность пропорциональны, то можно записать

$$\sigma \varepsilon \approx KPE / \xi^3 t, \quad (9)$$

где K – некоторый коэффициент.

Если мы рассматриваем состояние контактирующих агрегатов, то для него характерны малая вязкость и большая скорость сдвига ε . Полагаем, что $t \approx \varepsilon^{-1}$, тогда получаем

$$\sigma \approx K \frac{PE}{\xi^3} \quad (\text{контактирующие агрегаты}). \quad (10)$$

Если воспользоваться представлениями теории перколяции [6], которая изучает свойства связанности в системе разорванных и целых связей, то вязкость системы не может быть малой, если доля P разорванных связей меньше некоторого критического значения P_c . По теории перколяции гель отвечает доле $P < P_c$, а система агрегатов – доле $P > P_c$. Из соотношения (10) и представлений [6] можно положить, что рассматриваемая нами система не может находиться в состоянии сдвига меньше критического значения

$$\sigma_c = K \frac{P_c E}{\xi^3}. \quad (11)$$

Для трехмерных задач $P_c \approx 0,6-0,8$; тогда, подставляя в (11) $K \approx 1$, $P_c \approx 0,7$, $E = 35$ кТ, значения ξ из первой строки таблицы, будем иметь оценку σ_c согласно третьей строке таблицы. Экспериментальное значение $\sigma_c \approx 10$ Па согласуется с полученными теоретическими оценками. Исходя из (2) и (11) зависимость критического напряжения от концентрации будет степенной:

$$\sigma_c \approx c^{3-D}. \quad (12)$$

Если исходить из состояния геля и увеличивать скорость сдвига, то достигнем напряжения

$$\sigma = \sigma_c \text{ и скорости сдвига } \varepsilon_1 = \frac{\sigma_c}{\eta_1}. \text{ При } \sigma = \sigma_c$$

снимается запрет на существование состояния агрегатов с вязкостью η_2 , однако, для того чтобы система вся существовала в этом состоянии, необходимо диссипировать большую энергию. Прибор измерения имеет заданную скорость сдвига $\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon$. Если наша система рассматривается с точки зрения минимума диссипируемой в ней энергии, то системе выгодно сохранять напряжение $\sigma = \sigma_c$ и расслаиваться на фазы.

Теоретическая оценка характеристик геля

№	Характеристика	D = 1,8	D = 2	D = 2,2
1	Размер ячейки геля ξ , мкм	0,15	0,28	4,7
2	Показатель x зависимости $\eta_1 \sim c^x$ при $\begin{cases} D_{red} = 1,3 \\ D_{red} = 1,6 \end{cases}$	4,66 5,16	5,60 6,20	7,0 7,75
3	Критическое напряжение σ_c , Па	30	4,5	0,3
4	Показатель зависимости $\sigma_c \sim c^y$	2,5	3,0	3,75

Для фазы 1 – для долей φ_1 системы выгодно существовать в состоянии геля с вязкостью η_1 и скоростью сдвига ε_1 ; 2 – для долей φ_2 системы выгодно быть в состоянии агрегатов с вязкостью

$$\eta_2 \text{ и скоростью сдвига } \varepsilon_2 = \frac{\sigma_c}{\eta_2}. \text{ Логично пред-}$$

положить, что должно быть $\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon = \varphi_1 \varepsilon_1 + \varphi_2 \varepsilon_2$, тогда

$$\varphi_2 = \frac{\Delta\varepsilon}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}. \quad (13)$$

То, что мы измеряем прибором, будет кажущейся вязкостью системы:

$$\eta = \frac{\sigma_c}{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon} = \frac{1}{\left(\frac{\varphi_1}{\eta_1} + \frac{\varphi_2}{\eta_2}\right)}. \quad (14)$$

Если $\varphi_2 = 1$, то переход из состояния геля в состояние агрегатов закончится, т.е. необходимо при проведении экспериментов помнить, что при напряжении $\sigma = \sigma_c$ система течет не однородно, а как сосуществующие однородные фазы, но с разными значениями вязкости.

II. О некоторых особенностях исследования структурообразования в электрофоретических пленках

Представлялось целесообразным рассмотреть одну из важных характеристик структурированных систем – прочность: чем определяется прочность гелеобразных осадков на электродах, какие заключения можно делать на основании измерения их прочности и какие физико-химические условия необходимо соблюдать, чтобы обеспечить возможность однозначной трактовки результатов измерений. Конечно же рассмотрены лишь отдельные аспекты проблемы.

Прочность, например, в виде предельного напряжения сдвига P_m определяется геометрией структуры и свойствами контактов (связей) между ее элементами. Элементарные контакты целесообразно характеризовать одним общим параметром – их средней прочностью (P). В качестве геометрической характеристики структуры удобно использовать число контактов на единичном сечении (ν). Прочность контактов между наночастицами (P) в принципе можно смоделировать [13–15], но чаще всего она не измеряется. Тем не менее при любом анализе механизма структурообразования именно эта прочность контактов выступает главным предметом обсуждения и оценки, так как изменение физико-химического характера системы природы наполнителя, растворителя, концентрации в первую очередь отражается на свойствах элементарных контактов.

Величина ν связана с типом и плотностью упаковки частиц в структуре и может с хорошим приближением рассчитываться по объемному заполнению системы φ или удельному объему структуры ν в расчете на 1 г твердой фазы, причем $\varphi = 1/\rho \cdot \nu$, где ρ – плотность частиц наполни-

теля. Поэтому ν определяется в основном условиями проведения опыта, т.е. условиями упаковки частиц в структуре. При теоретическом описании свойств структурированной системы аналитическое выражение, связывающее основные параметры структуры (P_m , P , ν), решают [13, 16] и записывают явно относительно P_m . При этом вместо ν в формулу вводят измеряемый параметр φ или ν , или другую эквивалентную величину

$$P_m = f(P, \nu) \text{ или } P_m = f_1(P, \varphi). \quad (15)$$

В экспериментальных работах обычно исследуется зависимость прочности от какого-либо специфического фактора, т.е. фактора (X), изменением которого предполагается регулировать процесс структурообразования. Это означает, что исследуемая функция

$$P_m = \varphi(x). \quad (16)$$

Однако при анализе полученных опытных данных необходимо сделать заключение о характере функции

$$p = R(x), \quad (17)$$

так как именно через эту величину p может быть решена основная задача рассматриваемых исследований – регулирование физико-химическим путем сил взаимодействия между структурообразующими частицами. Чтобы на основании экспериментально исследованной зависимости (16) составить представление о характере функции (17) или даже установить ее вид, необходимо воспользоваться соотношением (15), записанным явно относительно p :

$$P = F(P_m, \nu) \text{ или } p = F_1(P_m, \varphi). \quad (18)$$

Кроме того, необходимо изучить зависимость $\varphi = l(x)$, тогда, подставляя в выражение (18) вместо P_m и φ их функции от x , можно получить величину p , выраженную через x

$$p = F_1[Q(x), l(x)]. \quad (19)$$

К сожалению, точный смысл F_1 , Q и l пока не раскрыт, и решение задачи в общем виде оказывается невозможным. Дело может облегчиться тем, что выражение (18) применительно к ряду систем имеет относительно простой вид [13] и в первом приближении представляет собой многочлен первой степени относительно P_m :

$$p = P_m (1/\varphi - \zeta) D^2 + \theta \text{ или } p = P_m 4 r^2 B(\varphi), \quad (20)$$

где $D = 2 r$ – средний размер частиц; ζ и θ – константы; $B(\varphi)$ – некоторая функция от φ .

Из этих выражений видно, что измерения P_m при постоянстве φ для данного алкоксида металла дают практически прямую оценку изменений величин p , так как при этом условии зависимости $p = R(x)$ и $P_m = Q(x)$ оказываются аналогичными ($R(x) = Q(x) \cdot K + \theta$, где K и θ – постоянные). Провести эксперимент так, чтобы соблюдать $\varphi = \text{const}$, почти всегда возможно. В соответствии с выражениями (19) и (20) оценка характера изменения p с изменением x может быть проведена на основании измерений величины φ при постоянстве P_m . Однако совершенно ясно, что и количественный переход от экспериментально определенной зависимости $\varphi = l(x)$ к функции $p = R(x)$, и особенно осуществление измерений при $P_m = \text{const}$ всегда достаточно сложны. Использование приближенных формул (20) для расчета величин p по результатам измерений P_m и φ возможно, но трудоемко. Итак, измерение P_m (исследование функции $P_m = Q(x)$) в условиях непостоянства φ без использования соотношений типа (19) не позволяют сделать достаточно определенные заключения о функции $p = R(x)$, т.е. о влиянии на величину p произведенного в наших исследованиях физико-химического воздействия на систему, и связаны с возможностью ошибочной трактовки полученных результатов.

Кинетику структурообразования исследовали по нарастанию прочности структуры – предельного напряжения сдвига, развивающейся в геле. Для этого измеряли предельное статическое напряжение сдвига методом тангенциально смещаемой пластинки (по Вейлеру–Ребиндеру [17]). Для характеристики конформационных изменений “микро-частиц” в процессе гелеобразования применяли метод вращения плоскости поляризации света. Измерения проводили на поляриметре фирмы “Цейс” с точностью $0,01^\circ$ в монохроматическом свете $\lambda = 546$ нм. Для работы использовали термостатируемые поляризметрические кюветы длиной 5 и 10 см. Термостатирование проводили с точностью до $\pm 0,05$ °C. Электрофоретические пленки на электроде представляют собой двухфазную систему, в которой нерастворимые в данных термодинамических условиях агрегаты спиралей «микрочастиц» алкоксидов создают сетку-каркас. В образовании трехмерной сетки геля принимают участие три типа связей: электростатические, водородные и гидрофобные. Нарастание прочности структуры

гелей во времени и различная степень восстановления прочности структуры при разрушениях на разных этапах ее формирования свидетельствует о том, что в образовании гелей участвуют связи различного характера. Таким образом, процесс возникновения электрофоретического осадка на электроде можно представить по обычной схеме гелеобразования:

коллоидные частицы \longrightarrow коагуляция \longrightarrow гель

Осадок на электроде следует рассматривать как конечный продукт эволюции присутствующей в золе коллоидной фазы. На этом основании можно рассматривать гипотезу о единой природе наночастиц золь и электрофоретического осадка. Образование наночастиц золь происходит в результате полимеризации растворенного алкоксида, а осадок на электроде представляет собой конечный продукт эволюции коллоидных частиц в результате их коагуляции. На рис. 3 приведены результаты исследования структуры в золях 1 % алкоксида циркония в спирте при 25 °C.

В работе изучалась зависимость прочности электрофоретических осадков от времени старения золя. Использовались два варианта методики: с седиментационным уплотнением (рис. 3, а) и электрофоретическим уплотнением системы (рис. 3, б).

При седиментационном уплотнении золя на кривой прочности l обнаруживается максимум. При этом плотность упаковки частиц в осадке по мере их старения непрерывно увеличивается (кривая 2). Это не позволяет дать однозначную трактовку характера изменения прочности (кривая 1).

Так, можно предполагать, что рост прочности структуры до 7 ± 1 часов старения золя обусловлен увеличением сил взаимодействия между элементами структуры. Однако равным образом можно предполагать, что упрочнение обусловлено уплотнением структуры при уменьшении сил взаимодействия между ее структурными элементами. Последнее предположение более вероятно. Однако утверждать, что именно оно верно на основании данных рис. 3 линии 1(а) нельзя.

Необходимо изучить эту систему в условиях $\varphi = \text{const}$. Для этой цели был использован второй вариант методики, который привел к результатам (рис. 3, линия 1б), когда все структуры осадка опять использовались до полного перевода частиц во взвешенное состояние. Полученные золи

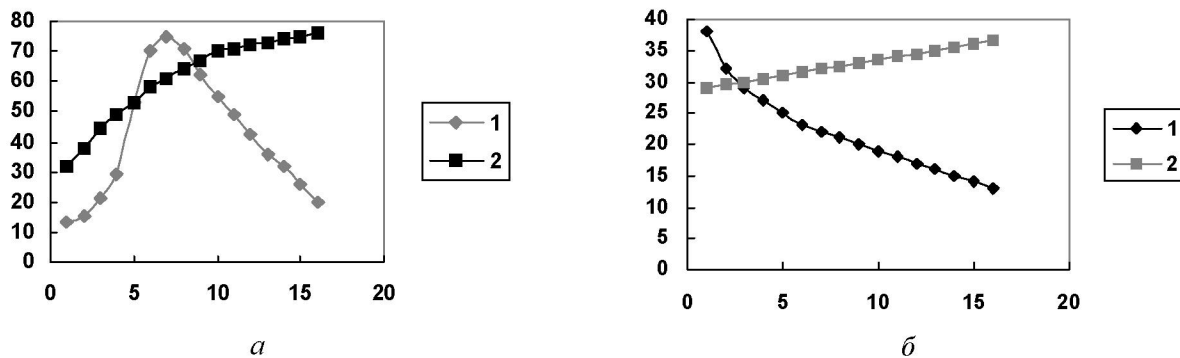


Рис. 3. Зависимость прочности структурирования изопропоксида циркония в изопропиловом спирте от времени старения золя: (а) в условиях седиментации; (б) при электрофорезе. Ось абсцисс – время старения золя τ , ч; ось ординат – прочность структурирования P_m , Н/м². Кривые: 1 – прочность; 2 – объемное заполнение

подвергались осаждению в электрическом поле, в результате удалось получить структуры одной и той же плотности с $\varphi = 18\%$. Эти структуры отличаются от структур, получавшихся по первому варианту: в них значительно снижена доля кристаллизационных контактов и повышена доля коагуляционных контактов. Кривая 1 на рис. 3, б характеризует влияние полимеризации частиц на прочность структур, и поскольку условие $\varphi = \text{const}$ выполнено, можно утверждать, что полимеризация ослабляет связи между элементами этой структуры. Максимум на кривой 1 (рис. 3, а) обусловлен особенностями изменения плотности упаковки частиц в структуре (кривая 2). Сначала (до 7–8 часов старения золя) уплотнение системы очень велико и оказывает значительно большее влияние на прочность, чем ослабление взаимодействия между элементами структуры. При дальнейшем старении плотность упаковки практически не меняется, вследствие чего продолжающееся уменьшение сил связи между частицами приводит к падению прочности.

Максимумы на кривых зависимости прочности структуры от степени гидролиза частиц геля могут обнаруживаться и в условиях постоянства φ . Связанное с этим увеличение числа работающих контактов в структуре при оптимальной степени процесса гидролиза имеет большое значение. В некоторых случаях появление максимума, вероятно, может быть обусловлено определенным строением возникающего на частицах адсорбированного слоя. На это указывает теоретическая оценка сил взаимодействия между твердыми поверхностями по мере их насыщения адсорбционным монослоем биполярных молекул: согласно расчетам, максимум должен

появляться при неполном насыщении монослоя [18, 19].

Механизм образования гелеобразных осадков при электрофорезе важен тем, что такое расположение частиц облегчает перестройку структуры при деформации. Такая перестройка способствует релаксации напряжений и более “равнодушному” распределению нагрузки между структурными элементами. Последнее может привести к упрочнению структуры даже при уменьшении сил связи между ее элементами, в этом случае формулы (20) должен быть, конечно, соответствующим образом трансформированы. В результате исследований можно сделать следующие выводы:

1) Проанализирована связь между основными параметрами гелеобразных осадков (прочность контактов p и объемное заполнение φ) и измеряемыми физико-химическими характеристиками системы (старение золя и т.д.).

2) Наиболее определенная трактовка результатов исследования структурообразования достигается при соблюдении условия $\varphi = \text{const}$. При этом необходимость проведения опытов при условии $\varphi = \text{const}$ является не просто целесообразным методическим приемом, обеспечивающим определенность трактовки полученных результатов, а обязательным требованием, лишь при соблюдении которых можно выявить истинную закономерность изменения p в результате изменения природы контактирующих поверхностей. Проведение опытов в условиях $\varphi = \text{const}$ связано с возможностью ошибочной трактовки результатов измерений.

3) Адсорбционная гидрофобизация наночастиц золей алкоксидов в исследованных случаях

ведет к ослаблению взаимодействия между элементами структуры.

4) Сформулированы условия, при которых на кривых зависимости прочности структуры от степени гидрофобизации дисперсных частиц может появиться максимум в условиях $\varphi = \text{const}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клепин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушкин В.Н. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1997. 176 с.
2. Рамазанов К.Р., Хлебцов Н.Г., Щеголев С.Ю., Клепин В.И. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45, № 3. С. 473-478.
3. Хлебцов Н.Г., Щеголев С.Ю., Клепин В.И., Френкель С.Я. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45, № 4. С. 710-714.
4. Назаров В.В., Дюу Шэн Юань, Фролов Ю.Г. Влияние электролитов на устойчивость гидрозоль диоксида циркония, стабилизированного азотной кислотой // Коллоид. журн. 1992. Т. 54, № 3. С. 119-122.
5. Mazdiyani K.S., Lynch C.T. Alkoxy-based single and mixed phase refractory oxide particles // Journess Etud. Solids, Finement Div. 1967. P. 9-16
6. Yoldas B.E. Preparation of glasses and ceramics from metalorganic compounds // J. Mater. Sci. Vol. 2, N 8. P. 1203-1211.
7. Carturan G., Gottardi V., Graziani M. Physical and chemical evolutions occurring in glass formation from alkoxides // J. Non-Cryst. Solids. V. 29, N 1. P. 41-48.
8. Scheidecker R.W., Dole S.L., Shiers L.S. et al. Preparation of oxide powders by alkoxy method // Amer. Ceram. Soc. Bull. V. 56. P. 289-293
9. Котова Н.М., Прутченко С.Г., Яновская М.М. Получение монодисперсных порошков ZrO_2 и твердых растворов системы $ZrO_2-Y_2O_3$ на основе алкоколятов // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. 1994. Т. 30, № 3. С. 391-394.
10. Дерягин Б., Ландау Л. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1945. Т. 15, № 11. С. 663-682.
11. Ребиндер П.А. Современные проблемы коллоидной химии // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, № 5. С. 527-538.
12. Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Образование новых поверхностей при деформировании и разрушении твердого

тела в поверхностно-активной среде // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, № 5. С. 645-654.

13. Русанов А.И., Куни Ф.М., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. К теории диспергирования // Коллоид. журн. 1968. Т. 30, № 5. С. 735-753.

14. Бартнев Г.М., Юдина И.В., Ребиндер П.А. К теории самопроизвольного диспергирования твердых тел // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, № 5. С. 655-664.

15. Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М.: РАН, 1996. 303 с.

16. Ребиндер П.А. Структурообразование и самопроизвольное диспергирование в суспензиях // Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М.: АН СССР, 1956. С. 7-19.

17. Ефремов И.Ф. Желатинирование разбавленных золь и суспензий // Коллоид. журн. 1956. Т. 18, № 3. С. 478-483.

18. Ефремов И.Ф., Нертин С.В. К вопросу о построении кинетической теории процессов желатинирования // Докл. АН СССР. 1957. Т. 113, № 4. С. 846-849.

19. Дерягин Б.В. Итоги исследования свойств граничных слоев жидкостей и их роль в устойчивости дисперсных систем // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 2003. С. 30-38; Фукс Г.И. О силах контактных взаимодействий твердых частиц в жидкой среде // С. 117-129.

Резюме

Құрылымдандырылған жүйенің ең маңызды сипатын –мықтылығын жүйелі қарастыру, яғни гел түріндегі электродтардағы тұнбаның мықтылығы мен анықталатындығы, өлшеу негізінде олардың мықтылығына қандай қорытынды жасауға және өлшеулер нәтижесінің бірімәнді трактовокасының мүмкіндігін қамтамасыз ету үшін қандай шарттардың міндетті түрде ескерілетіндігі көрсетілген.

Summary

One of the most important characteristics of the structured system strength was considered with a special goal in the paper. It was very interesting to know how to determine strength of gel deposits on the electrodes, what conclusions can do through the strength measurement and what conditions are necessary to keep strictly to provide opportunity to interpret results simply.

НИИЭТФ, КазНУ им. аль-Фараби,

г. Алматы

Поступила 25.12.06г.