

У образцов с большей концентрацией апплициентов, чем $\{M\}_{Cr,Zr} > 0.88$ и обработанных раствором аммиака 1 : 10, на электрограммах прослеживаются по крайней мере по два межплоскостных расстояния, по величине близких плоскостным элементам кубической модификации ZrO_2 . При этом пластинчатые фрагменты полидисперсны. Эта полидисперсность определяется существованием кластеров Кокстеровского типа.

При обработке ГДЦ^а растворами NH_4OH с концентрацией 1 : 5 кристаллические зародыши ZrO_2 (упорядоченная фаза) также полидисперсны, поскольку на фотографиях прослеживается большое число концентрических окружностей, что является отражением, по-видимому, пептизационного воздействия раствора аммиака 1:5 и образованием новых аморфных многогранников Кокстера.

12.2. Воспроизводимость сорбционно-обменных характеристик оксигидратов

При вымывании апплицирующих ионов щелочью вторичные структурообразующие явления развиваются на поверхности раздела фаз "гель – раствор щелочи". Рассматривая структурирование гелей, осуществляемое пептизированными фрагментами, необходимо учитывать не только пептизационную область поверхности гелей, в которой оксигидраты по своим свойствам близки к идеальным (см. разд. 10.3), но и взаимодействие этой области с оксигидратной основой. Процессы сшивки произвольных полимерных фрагментов в реальном геле учитывают, предположив линейную взаимосвязь между концентрацией апплицирующих ионов и образованием активных полимерных фрагментов и частичную пептизацию полимерной системы.

Данные процессы в некоторый момент времени $\tau + 1$ можно описать системой линейных разностных уравнений [6]. Образовавшиеся в процессе синтеза полимерные осадки характеризуются собственным молекулярно-массовым распределением. Для записи уравнений оляции-конденсации оксигидратной матрицы, введем следующие обозначения. Под $M_i(\tau+1)$ будем понимать некоторую i – суммарную массовую долю фракций оксигидрата, существующих в момент времени $\tau+1$.

С помощью кривой молекулярно-массового распределения можно рассчитать эту суммарную массовую долю i -полимерной фракции, предварительно разбив кривую в определенном соотношении молекулярных масс:

$$\{M\}_i = \int_{M_i}^{M_j} \psi(M, \tau) dM . \quad (12.2.1)$$

Полимерные фрагменты максимальных размеров получают в момент времени $\tau+1$ из фрагментов, существующих в момент τ . Введем не-

которые коэффициенты пропорциональности a_1, a_2, a_3, \dots учитывающие полимеризационный рост фрагментов в геле, вследствие взаимодействия с ними пептизированного осадка, тогда коэффициенты b_{nj} – будут характеризовать пептизацию этих полимерных фрагментов.

Примем величину $\{M\}_n(\tau+1)$ – суммарную массовую долю полимерной фракции (наибольшей молекулярной массы) пропорциональной суммарным массовым долям полимерных фракций в некоторое время τ . В этом случае

$$\begin{aligned} \{M\}_n(\tau+1) &= a_0\{M\}_0(\tau) + a_1\{M\}_1(\tau) + \dots \\ &\dots + a_k\{M\}_k(\tau) = \sum_{s=1}^k a_s\{M\}_s(\tau). \end{aligned} \quad (12.2.2)$$

В результате выделения апплицирующих добавок в щелочной среде осуществляется пептизационное разрушение более крупных полимерных фрагментов $\{M\}_j(\tau)$ в момент времени $(\tau+1)$ с формированием менее крупных. В общем случае это записывается так:

$$\{M\}_j(\tau+1) = \sum_{n,k} b_{nj}\{M\}_{n..k}(\tau). \quad (12.2.3)$$

Составим следующую систему совместных уравнений:

$$\begin{aligned} \{M\}_n(\tau+1) &= a_0\{M\}_0(\tau) + a_1\{M\}_1(\tau) + \dots + a_k\{M\}_k(\tau), a_s \geq 0; \\ \{M\}_k(\tau+1) &= b_{kn}\{M\}_n(\tau) + 0 + \dots + 0; \\ \{M\}_j(\tau+1) &= b_{nj}\{M\}_n(\tau) + b_{kj}\{M\}_k(\tau) + \dots + 0; \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \{M\}_0(\tau+1) &= b_{n0}\{M\}_n(\tau) + b_{k0}\{M\}_k(\tau) + \\ &\dots + b_{10}\{M\}_1(\tau) + 0, 0 < b_{ij} < 1. \end{aligned} \quad (12.2.4)$$

Временная дискретность пептизационного процесса апплицированных гелей позволила записать данную систему n однородных разностных уравнений с постоянными коэффициентами. Можно систему (12.2.4) представить в матричной форме:

$$\{M\}(\tau+1) = X\{M\}(\tau), \quad (12.2.5)$$

то есть полимерные фрагменты $\{M\}(\tau+1)$ и $\{M\}(\tau)$ являются векторами – столбцами фрагментарного распределения в оксигидрате при отмывке в момент времени $(\tau+1)$ и (τ) .

Полимеризационно-пептизационная матрица X имеет следующий вид:

$$X = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_{n-1} & a_k \\ b_{nk} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ b_{nj} & b_{kj} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{n0} & b_{k0} & \dots & b_{l0} & 0 \end{bmatrix} \quad (12.2.6)$$

Рассмотрим возможность управления системой (12.2.4) путем воздействия на оксо-оловые процессы полимеризации апплицирующими добавками. Введем в общем случае вектор управления

$$\{M\}_u(\tau) = [\{M\}_{u_1}(\tau) \dots \{M\}_{u_q}(\tau)]^+$$

и матрицу управления $B = (b_{ij})_{n \times q}$. С учетом этого уравнение (12.2.5) окончательно запишется так:

$$\{M\}(\tau+1) = X\{M\}(\tau) + B\{M\}_u(\tau). \quad (12.2.7)$$

Оксигидратная система считается вполне управляемой (обладает свойством управляемости) в том случае, если с помощью управления $\{M\}_u$ за некоторый интервал $0 \leq t \leq t_1$ удастся перевести систему из $\{M\}_1(\tau)$ в $\{M\}_2(\tau=1)$. Количественно критерий Р.Е. Калмана для данного случая можно сформулировать следующим образом: линейная система (12.2.7) управляема тогда и только тогда, если ранг $(n \times nq)$ матрицы

$$[B, XB, X^2B, \dots, X^{n-1}B] \quad (12.2.8)$$

равен n .

На управляемость исследовали полимерные неаплицированные образцы ГДЦ^а, а также модифицированные (содержащие селенит-ионы ГДЦ^а-М) и апплицированные (ГДЦ^а-А) переменными количествами селенит-ионов. Через 11, 14, 18, 22, 28 сут с начала синтеза (изотермическая сушка) снимали дифференциальные скорости растворения сорбента в концентрированной соляной кислоте, пропорциональные молекулярно массовому распределению (ММР) ГДЦ^а. Путем разбиения полученных кривых ММР на n участков в моменты времени τ и $(\tau + \Delta\tau)$ определяли массовые доли полимера молекулярной массы для нахождения коэффициентов a и b в матрицах X и B . Расчетная процедура определения коэффициентов отражает рассмотренный выше механизм гетерофазной полимеризации в оксигидратах. Например, для первого временного интервала гидроксидной полимерной системы ГДЦ^а ($\tau = 3$ сут; табл. 3.1, серия 1), управляемой апплицирующими селенит-ионами ($\text{Se/Zr} = 0.1$), матрица X имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} a_{17} &= 0.029; & a_{18} &= 0.029; \\ a_{19} &= 0.062; & a_{20} &= 0.084; & a_{21} &= 0.104; & a_{22} &= 0.126; \end{aligned}$$