

В. А. ПЧЕЛИН

## О МОДЕЛИРОВАНИИ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 10 III 1970)*

Современное представление о гидрофобных взаимодействиях в структуре белковых молекул является, по-видимому, плодотворным течением, хотя сам по себе эффект взаимодействия (притяжения) гидрофобных радикалов или молекул в водной среде давно известен. Особенность этих представлений состоит в термодинамическом обосновании необходимости гидрофобных взаимодействий, которое неразрывно связано с особенностями структуры воды и с изменениями этой структуры при растворении в ней гидрофобных молекул или радикалов<sup>(1-3)</sup>. Роль структуры воды в дисперсных системах до сих пор не учитывалась. Вместе с тем еще ряд вопросов, связанных с гидрофобными взаимодействиями, требуют своего разрешения. В частности, еще до конца не выяснен механизм элементарного акта взаимодействия двух неполярных молекул (радикалов). Кроме того, представляет большой интерес выяснение возможности применения существующих теоретических положений, развитых для молекулярных систем, к микрогетерогенным системам.

В данной работе делается попытка моделирования гидрофобных взаимодействий с помощью микрогетерогенной системы. В качестве таковой была взята водная суспензия порошка фторопласта 3 (тефлон). Тефлон — наиболее гидрофобное из всех известных веществ, обладающее к тому же значительной химической инертностью и достаточной термостойкостью (т. пл. 208—210° С).

Известно, что повышение температуры вызывает усиление гидрофобных взаимодействий<sup>(3)</sup>, поэтому для решения поставленной задачи было изучено влияние температуры на структурно-механические свойства суспензии тефлона, а также на объем ее осадка.

Водная суспензия готовилась путем растирания порошка тефлона в фарфоровой ступке с 96% этиловым спиртом — ректификатом. Спирт брался в количестве, обеспечивающем сметанообразную консистенцию смеси. После растирания в ступке (10—15 мин.) смесь переносилась в химический стакан емкостью 1 л и при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой разбавлялась 10-кратным количеством дистиллированной воды. После этого для удаления этилового спирта смесь кипятилась до тех пор, пока ее объем не уменьшался до  $\frac{1}{2}$  исходного. При этом значительная часть спирта испарялась. Затем добавлялась холодная вода до исходного объема и суспензию оставляли в покое до полного охлаждения и оседания тефлона на дно стакана. Далее следовала многократная промывка (декантация) 10-кратными объемами холодной дистиллированной воды. После 5—7 промывок заливалась холодная дистиллированная вода. В таком виде суспензия сохранялась сколь угодно долго и представляла собой осадок на дне стакана, резко ограниченный от водной фазы. Для опытов брался именно этот осадок с помощью пипетки, опущенной на дно стакана.

Размер частиц порошка тефлона был  $\approx 1 \mu$ , а их форма — близка к шарообразной.

Определение объема осадка суспензии тефлона в зависимости от температуры производилось следующим образом. Суспензия в количестве 6 мл



помещалась в градуированную пробирку с притертой пробкой и туда же добавлялось 5 мл воды. Пробирка несколько раз медленно покачивалась до равномерного распределения порошка тефлона по всему объему воды и быстро переносилась в водяной термостат, заранее отрегулированный на нужную температуру.

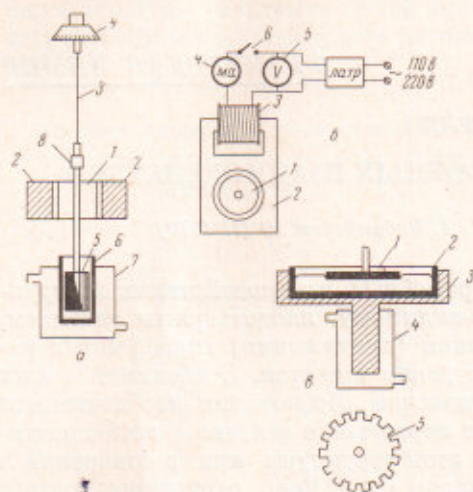


Рис. 1. Принципиальная схема прибора: а: 1 — ротор из алюминия, 2 — статор — электромагнит, 3 — подвес из фосфористой бронзы, 4 — крутильная головка; 5 и 6 — внутренний и внешний цилиндры из тефлона; 7 — термостатирующая рубашка, 8 — зеркало. б: 1 и 2 — ротор и статор, 3 — обмотка электромагнита, 4 — миллиамперметр, 5 — вольтметр, 6 — ключ. в: 1 и 5 — зубчатый диск из тефлона, 2 — чашка из тефлона, 3 — чашка из красной меди, 4 — термостатирующая рубашка

Изучение структурно-механических свойств суспензий тефлона проведено путем снятия реологических кривых  $1/\tau = f(P)$  \*. Измерения были произведены для двух типов суспензий. Первая — обычная суспензия (осадок), как и при изучении объема осадков, а измерения  $1/\tau = f(P)$  производились по методу коаксиальных цилиндров; вторая — двухмерная суспензия (пленка), состоящая из частиц тефлона, расположенных на поверхности чистой воды. Такая двухмерная суспензия легко получается, если через осадок тефлона находящийся под слоем воды, пропускать пузырьки воздуха. Измерения  $1/\tau = f(P)$ , в данном случае, производились по методу диска, помещаемого на поверхности воды.

Схема прибора, применявшегося в этих опытах, приведена на рис. 1. Измерялась сила тока и соответствующая ей деформация системы. Прибор градуирован для перевода единиц силы тока (ма) в единицы силы (дин/см). Чувствительность прибора равнялась  $3 \cdot 10^{-4}$  дин·см<sup>-1</sup>.

При исследовании двухмерных суспензий тефлона вместо цилиндра 5 (рис. 1а) применялся зубчатый диск — 1, 5 (рис. 1в), сделанный также из тефлона.

На рис. 2 показано, что объем осадка (суспензии) тефлона увеличивается с повышением температуры; при этом после 40° наблюдается более быстрый рост, имеющий линейный характер. Визуальное наблюдение показывает, что с повышением температуры первоначально плотный компактный осадок превращается в хлопьевидный. Это особенно заметно при 70 и 80°.

С точки зрения теории гидрофобных взаимодействий увеличение объема осадка при повышении температуры можно объяснить усилением адгезии и увеличением скорости образования контактов между частицами суспензии тефлона. Это усиление контактов непосредственно связано с изменением структуры воды, а именно — с разрушением структур (clusters). Нужно иметь в виду также, что с повышением температуры падает значение диэлектрической проницаемости воды. Согласно закономерностям, установленным Ребиндером <sup>(4-5)</sup>, понижение диэлектрической проницаемости среды способствует стабилизации суспензий гидрофобных порошков; гидрофильные же порошки лучше стабилизируются при повышении диэлектрической проницаемости.

\*  $1/\tau$  — скорость деформации (сек<sup>-1</sup>);  $P$  — напряжение сдвига (дин·см<sup>-1</sup>).



Необходимо отметить, что в наших опытах объем осадка измерялся после оседания порошка при заданной температуре. Если же просто нагревать уже осевший при 20° порошок, то увеличения его объема практически не наблюдается. Однако при этом, мы вправе ожидать, что повышение температуры приведет к усилению контактов между частицами

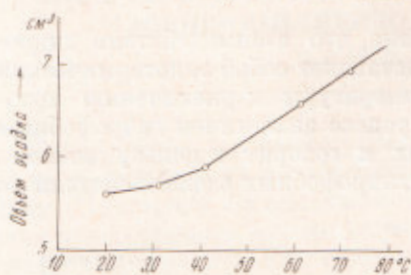


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость объема осадка от температуры

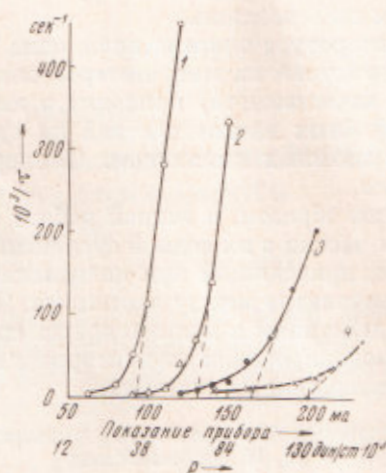


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига для осадка: 1 — 20°, 2 — 30°, 3 — 40°, 4 — 50° C

тефлона. Это легко проверить, изучив реологические свойства суспензии (осадка) при различной температуре, что и было сделано в следующих опытах. На рис. 3 и 4 приведены результаты реологических измерений для объемной и двухмерной суспензий тефлона соответственно.

Кривые рис. 3, изображенные в координатах скорость деформации — напряжение сдвига, четко показывают, как с повышением температуры увеличивается предельное напряжение сдвига в суспензии. Его значения  $P_m$  соответствуют отрезкам на абсциссе, отсекаемыми пунктирными линиями, и равны:

Т-ра, °C	20	30	40	50
$P_m$ , дин·см <sup>-1</sup> ·10 <sup>9</sup>	22	68	97	127

Таким образом, не вызывает сомнения, что повышение температуры приводит к увеличению прочности между частицами тефлона. Наряду с этим наблюдается расширение области, соответствующей течению неразрушенной структуры, что, возможно, объясняется увеличением количества контактов под влиянием повышения температуры.

Определение предельного напряжения сдвига в двухмерной суспензии тефлона показало ту же зависимость от температуры, что и в случае объемной суспензии в предыдущем опыте (см. рис. 4). Значения предельного напряжения сдвига  $P_m$  были следующие:

Т-ра, °C	17	30	40
$P_m$ , дин·см <sup>-1</sup> ·10 <sup>4</sup>	15	41	51

Однако реологические свойства двухмерной суспензии существенно отличались от свойств объемной суспензии. Во-первых, зна-

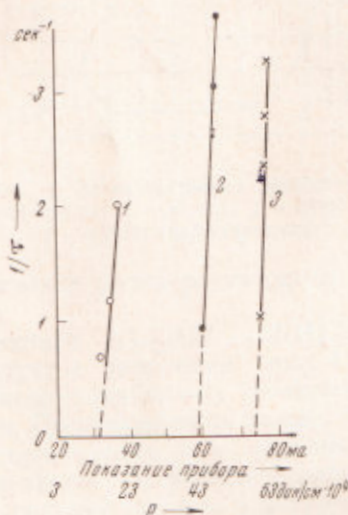


Рис. 4. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига, для двухмерной суспензии: 1 — 17°, 2 — 30°, 3 — 40° C

чения  $P_m$  приблизительно на порядок ниже, чем у объемной суспензии. Это понятно, а во-вторых, как это видно из рис. 4, двухмерная суспензия обладает почти идеальной хрупкостью. Этот факт нуждается в дополнительном исследовании.

В литературе описана лишь одна попытка моделирования гидрофобных взаимодействий на микрогетерогенных системах<sup>(6)</sup>. Автор этой работы (чисто качественной) приходит к выводу о возможности моделирования гидрофобных взаимодействий на суспензии стеклянных шариков гидрофобизированных силиконом. Температурный фактор в этой работе не изучался.

Таким образом, в данной работе показано, что взаимодействие гидрофобных частиц в их водной суспензии представляет собой эндотермический процесс, приводящий при повышении температуры к увеличению прочности контактов между частицами. Этот процесс аналогичен гидрофобным взаимодействиям в молекулярных системах и говорит в пользу возможности моделирования элементарных актов гидрофобных взаимодействий на микрогетерогенных системах.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
5 III 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. S. Frank, M. K. Evans, J. Chem. Phys., **13**, 507 (1945). <sup>2</sup> W. Kauzmann, Adv. Protein Chem., **14**, 1 (1959). <sup>3</sup> G. Nemethy, H. A. Sheraga, J. Chem. Phys., **36**, 3401 (1962). <sup>4</sup> П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, ЖФХ, **1**, 163 (1930). <sup>5</sup> П. А. Ребиндер, К. П. Ребиндер, **1**, 175 (1930). <sup>6</sup> R. Cecil, Nature, **214**, № 5086, 369 (1967).