

А. Б. КУРЗАЕВ, В. И. КВЛИВИДЗЕ, В. А. ПЧЕЛИН

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Я. М. Р. ЗАМОРОЖЕННОЙ
ПРЕДЕЛЬНО-ГИДРОФОБНОЙ СУСПЕНЗИИ ФТОРОПЛАСТ — ВОДА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 VI 1972)

Взаимодействие воды с поверхностью гидрофильных тел изучено достаточно подробно. Данных о взаимодействии воды с гидрофобными телами существенно меньше (¹). Подобные исследования представляют несомненный интерес по ряду причин. С одной стороны, определение влияния такого взаимодействия на свойства и структуру граничных слоев воды важно для уточнения природы гидрофобных взаимодействий. С другой стороны, изучение процесса плавления в этой системе позволяет в модельных условиях выяснить особенности плавления льда с большой удельной поверхностью. Ранее мы провели исследование плавления дисперсного льда методом я.м.р. (²). Однако наши исследования, как и работы других авторов (³), показали, что результаты исследований реальной поверхности льда осложнены малой величиной поверхности и быстро протекающими во льду процессами метаморфизма вблизи температуры плавления. В замороженной гидрофобной суспензии величина поверхности раздела фаз определяется поверхностью внедренных гидрофобных частиц и может быть получена достаточно большой. При этом структура поверхностных слоев воды будет мало искажена взаимодействием (за счет слабых дисперсионных сил) с гидрофобной средой по сравнению со свободной поверхностью воды. Наиболее прямую информацию о подвижности молекул в поверхностных слоях и фазовых переходах в них дает метод я.м.р. (⁴).

Для исследований мы выбрали гидрофобную суспензию фторопласт-3 — вода, методика приготовления которой описана в (¹). Средний радиус сферических частиц фторопласта 175 Å. Для измерений спектров я.м.р. суспензия помещалась в стеклянные ампулы, которые затем запаивались. Измерения проводились на спектрометре я.м.р. широких линий в интервале температур 200—272° К. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,2^\circ$ К. Перед измерениями образцы медленно замораживались, для этого хладагент подводился к нижней части ампулы. При таком способе замораживания происходит дополнительная очистка льда в процессе кристаллизации, примеси скапливаются в верхней части ампулы, которая находится вне датчика я.м.р.

Были измерены спектры я.м.р. нескольких серий (по 2—3 образца), отличавшихся временем хранения после приготовления суспензии. Серия А — 1 месяц при 300° К, Б — 5 месяцев при 300° К, В — 6 месяцев при 300° К и 3 месяца при 265° К, Г — 6 месяцев при 300° К и 6 месяцев при 265° К, Д — 12 месяцев при 300° К.

На рис. 1 приведены характерные спектры я.м.р. для этой системы. Как видно из рис. 1б при температуре выше 260° К сигнал становился двухкомпонентным. Широкий компонент сигнала, как и в случае дисперсного льда (²), мы связываем с малоподвижными молекулами воды внутри кристаллов льда, узкий компонент вызван более подвижными протонами поверхности кристаллов. Для определения доли самых подвижных ядер мы оценили относительную интенсивность узкого компонента. Кроме того, определялись второй момент S_2 и ширина линии широкого компонента ΔH . Ширина линии узкого компонента определялась амплитудой модуляции.

На рис. 2а представлены температурные зависимости величины второго момента S_2 в интервале температур 265–272° К для образцов разных серий. Точки на графике получены усреднением данных по каждой серии образцов. Как видно, S_2 уменьшается при увеличении времени хранения суспензии. Сильное уменьшение S_2 наблюдается в течение первых девяти месяцев хранения. Последующее хранение в течение еще трех месяцев (серия Г) не сильно сказывается на величине S_2 . Величина S_2 для образцов серии Д

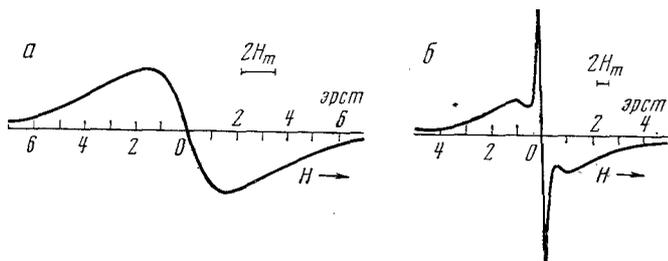


Рис. 1. Спектры я.м.р. замороженной суспензии при различных температурах: а — при 257° К, б — при 271° К

при $T = 271^\circ \text{К}$ совпадает с данными для образцов серии Г. Заметим, что значения второго момента для поликристаллического льда хорошо ложатся на кривую для образцов серии А. Температурная зависимость ΔH повторяет зависимость для S_2 . Наблюдаемый ход изменения величины S_2 и ΔH в зависимости от времени хранения скорее всего говорит о том, что в суспензии происходит изменение толщины прослоек льда или воды. Из рис. 2а видно, что система достигла квазиравновесия после 9 месяцев хранения. Зависимость содержания подвижной фазы от температуры приведена на рис. 2б. Как видно, происходит увеличение процентного содержания узкой компоненты при хранении образцов.

Наиболее подробные измерения температурной зависимости второго момента и ширины линии широкого компонента суспензии были выполнены для образцов серии Г, которые, как указывалось, соответствуют квазиравновесию. Спектры я.м.р. были исследованы в температурном интервале от 200 до 271° К. Эти данные представлены на рис. 3. Для сравнения там же приведены кривые ΔH по данным Куми (⁵) и S_2 по нашим данным для поликристаллического льда. Как видно из рисунка, поведение S_2 и ΔH суспензии явно отличается от поведения соответствующих величин для поликристаллического льда.

Наблюдаемые особенности в поведении S_2 и ΔH суспензии сводятся к следующему: 1) присутствию подвижной фазы выше температуры 260° К; 2) значительному уменьшению S_2 и ΔH в замороженной суспензии по сравнению с поликристаллическим льдом; 3) уменьшению времени продольной релаксации T_1 суспензии по сравнению с поликристаллическим льдом. Уменьшение T_1 позволило наблюдать спектры я.м.р. суспензии вплоть до 200° К, в то время как сигналы поликристаллического льда насыщаются ниже 250° К. Отметим, что уменьшение T_1 не связано с парамагнитными примесями, отсутствие которых контролировалось химическим анализом и измерением T_1 при комнатной температуре ($T_1 \approx 2$ сек.).

Таким образом, наличие поверхности раздела лед — гидрофобный материал приводит к таким же изменениям спектров я.м.р. по сравнению с объемным льдом, которые мы наблюдали и в случае дисперсного льда (²). Это является дополнительным подтверждением того, что подвижные молекулы представляют собой квазижидкий слой на поверхности раздела гидрофобное твердое тело — вода.

Знание среднего размера частиц и объемной доли фторопласта в суспензии позволяет качественно оценить число гидрофобных частиц в 1 см³ сус-

пензии и величину поверхности раздела фторопласт — вода. Для образцов серии А концентрация фторопласта составляла $\sim 6 \cdot 10^{15}$ частиц/см³, поверхность раздела фаз ~ 20 м² на 1 см³ суспензии, для образцов серии Д эти величины соответственно равны $\sim 8 \cdot 10^{15}$ частиц/см³ и ~ 30 м² на 1 см³ суспензии. С другой стороны, из данных я.м.р. содержание подвижной фазы для образцов серии А 2,5% (при этом толщина подвижной пленки при 271° К равна ~ 10 Å), а для образцов серии Д 8%, т.е. увеличилось почти в

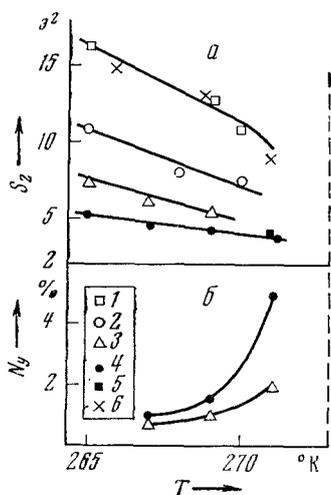


Рис. 2. Зависимость второго момента (а) и относительной интенсивности (б) от температуры для образцов серий А (1), Б (2), В (3) Г (4), Д (5) и поликристаллического льда (6)

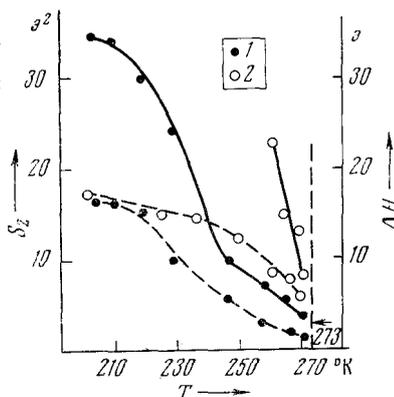


Рис. 3. Зависимость ширины широкого компонента (пунктирные линии) и второго момента (сплошные) от температуры для образцов серии Г (1) и поликристаллического льда (2)

три раза. Это показывает, что вклад в поверхностную фазу дают как молекулы воды, непосредственно прилегающие к частицам фторопласта-3, так и молекулы достаточно тонких прослоек воды между частицами. Хранение и связанное с ним осаждение частиц вызывают уменьшение прослоек воды между частицами. С другой стороны, к такому же эффекту приводит перекристаллизация льда в процессе хранения в результате образования более крупных кристаллов за счет уменьшения прослоек льда между частицами. Временные изменения величин S_2 и ΔH можно объяснить перераспределением доли молекул с различной подвижностью. В процессе хранения образцов увеличиваются доли наименее подвижных молекул, соответствующих поликристаллическому льду, и наиболее подвижных, соответствующих квазижидкой пленке. При этом уменьшается доля молекул со средней подвижностью.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что на поверхности раздела лед — гидрофобный материал при температурах ниже 273° К существует жидкоподобный подвижный слой. Подвижность протонов в фазе льда увеличивается с уменьшением размеров кристалликов.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. В. Ф. Киселеву за интерес к работе и ее обсуждение.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Пчелин, ДАН, 194, 621 (1970). ² В. И. Квливидзе, В. Ф. Киселев, Л. А. Ушакова, ДАН, 191, 1088 (1970). ³ Н. Н. Jellinek, S. H. Ibragham, J. Coll. and Interface Sci., 25, 245 (1967). ⁴ В. И. Квливидзе, Сборн. Связанная вода в дисперсных системах, в. 1, М., 1970, стр. 41. ⁵ К. Киме, J. Phys. Soc. Japan, 15, 1493 (1960).