

ФИЗИКА

*Лев Степанович ПОДЕНКО —
ст. научный сотрудник*

*Института криосферы Земли СО РАН,
кандидат физико-математических наук,*

*Анатолий Александрович КИСЛИЦЫН —
зав. кафедрой микро- и нанотехнологий
Тюменского государственного университета,
доктор физико-математических наук, профессор*

*Надежда Сергеевна КОМИССАРОВА —
стажер исследователь*

Института криосферы Земли СО РАН,

*Вячеслав Викторович ШАЛАМОВ —
магистрант кафедры геоэкологии
Тюменского государственного университета*

УДК 539.143.43

ЗАМЕРЗАНИЕ ВОДЫ В ДИСПЕРСИИ ГИДРОФОБНОГО КРЕМНЕЗЕМА ПО ДАННЫМ ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ*

WATER FREEZING IN THE DISPERSION OF HYDROPHOBIC SILICA ACCORDING TO PROTON MAGNETIC RELAXATION SPECTROSCOPY

АННОТАЦИЯ. Установлена связь параметров спектра времени спин-спиновой релаксации дисперсии гидрофобного кремнезема («сухая вода») с ее микроструктурой. Исследованы процессы замерзания капель воды в дисперсии «сухая вода» методами ядерной магнитной релаксационной спектроскопии. Установлено, что скорость кристаллизации воды в дисперсии «сухая вода» задается скоростью образования жизнеспособных зародышей льда в микрокаплях ее дисперсной фазы. Изучено влияние циклов замерзания-оттаивания на микроструктуру «сухой воды».

SUMMARY. The relations between the spectral parameters of the spin-spin relaxation time of hydrophobic silica dispersion («dry water») with its micro-structure were established. The processes of water drops freezing in the dispersion of «dry water» were investi-

* Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект №10-05-00270-а), программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 13.7.4) и междисциплинарного проекта СО РАН № 62.

gated with the help of nuclear magnetic relaxation spectroscopy. It was determined that the water crystallization speed in the dispersion of «dry water» depends on the speed of the formation of viable ice germ in the micro-drops of the dispersed phase. The effect of freezing-thaw cycles on the «dry water» micro-structure was ascertained.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. «Сухая вода», нуклеация льда, ядерная магнитная релаксация.

KEY WORDS. «Dry water», ice nucleation, nuclear magnetic relaxation.

Введение. Быстрое перемешивание воды и нанопорошка гидрофобного кремнезема в атмосфере воздуха приводит к формированию дисперсии микрокапель воды, стабилизированных частицами кремнезема [1]. Данную дисперсию принято называть «сухой водой», т.к. она представляет собой сыпучий порошок с высоким содержанием (до 97% весовых процентов) воды.

В [2], [3] было показано, что «сухая вода» резко увеличивает скорость гидратообразования и степень превращения воды в гидрат по сравнению с объемной водой или молотым льдом. Это обстоятельство может быть использовано при разработке технологий утилизации парниковых газов [3], а также для транспортирования и хранения природного газа в форме гидратов [4]; [5]; [6]. Одним из возможных способов обеспечения долговременной стабильности таких гидратов является их получение и хранение при температуре ниже 0°C [7]. Однако процессы кристаллизации воды в дисперсии «сухая вода» и влияние циклов замерзания-оттаивания на микроструктуру «сухой воды» практически не изучены.

Нами исследованы процессы замерзания воды в дисперсии «сухая вода» с помощью метода ядерной магнитной релаксации (ЯМР). Выбор данного метода обусловлен тем, что ЯМР-релаксационные измерения позволяют определять фазовый состав воды в дисперсиях и при этом получать информацию об их микроструктуре [8]; [9].

Эксперимент. Для приготовления «сухой воды» использовался гидрофобный аэросил марки R 202 с удельной поверхностью 100 м²/г, насыпной плотностью 50 г/л и содержанием углерода 3,5-5,0%, а также дистиллированная вода. Аэросил R 202 является пирогенным диоксидом кремния, обработанным полидиметилсилоксаном. Доля незамещенных силанольных групп аэросила составляет 25%. Образцы «сухой воды» готовились с помощью блендера Braun VX 2050. Для этого в блендер заливалась вода, засыпался порошок аэросила, и эта смесь перемешивалась при скорости вращения вала блендера 1875 об/мин в течение 60 секунд. Полученные таким образом образцы «сухой воды» представляют собой сыпучий порошок, содержание воды в котором составляет 95 весовых процентов, а аэросила — 5%. Размеры микрокапель воды в образцах «сухой воды» определялись с помощью оптического микроскопа Motic DM 111 Digital Microscopy.

Протонные магнитные релаксационные измерения выполнены с использованием импульсных релаксометров Bruker Minispec mq, Niumag MicroMR с резонансной частотой 20 МГц. В эксперименте реализована импульсная последовательность CPMG [9] для определения времени спин-спиновой релаксации T_2 с интервалом между импульсами равным 3,5 мс. Обработка кривых спада ядерной намагниченности проводилась с помощью процедуры обрат-

ного преобразования Лапласа, позволяющей получать спектр времен релаксации ядерной намагниченности [10]. Относительная погрешность определения ЯМР — релаксационных параметров не превышала 7%.

Обсуждение результатов. Протоносодержащими компонентами «сухой воды» являются микрокапли жидкой воды и метилсилоксановые группы на поверхности частиц оксида кремния. Проведенные нами ЯМР-измерения аэросила R 202 и «сухой воды» показали, что интенсивность сигнала ЯМР аэросила пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью сигнала ЯМР «сухой воды», т.е. микрокапли воды вносят основной вклад в ЯМР-сигнал дисперсии «сухой воды».

Полученные нами спектры T_2 свежеприготовленной «сухой воды», в отличие от спектра T_2 объемной воды (которая имеет один пик 2100 мс), имеют несколько пиков, смещенных в область коротких времен релаксации (рис. 1, сплошные линии). После цикла заморозания-оттаивания эти пики смещаются в область более длинных времен (рис. 1, пунктирные линии). После нескольких циклов заморозания-оттаивания в спектрах оттаявших образцов появляется компонент с временем релаксации объемной воды, но сохраняется интенсивная линия с коротким (600 мс) временем релаксации. Эти особенности спектров обсуждаются ниже.

Вода в дисперсии «сухая вода» фактически находится в «порах», образованных частицами аэросила. Хорошо известно, что спектр T_2 воды, насыщающей поровое пространство дисперсных систем, отражает характер распределения пор по размерам [11]. Время T_2 уменьшается с уменьшением размера пор. Наличие нескольких компонент в спектре времени релаксации T_2 «сухой воды» говорит о полидисперсном характере распределения капель воды по размеру. Действительно, как видно из рис. 2, полученного с помощью оптического микроскопа, в «сухой воде» присутствуют микрокапли и их агрегаты с размерами от долей микрона до десятков микрон.

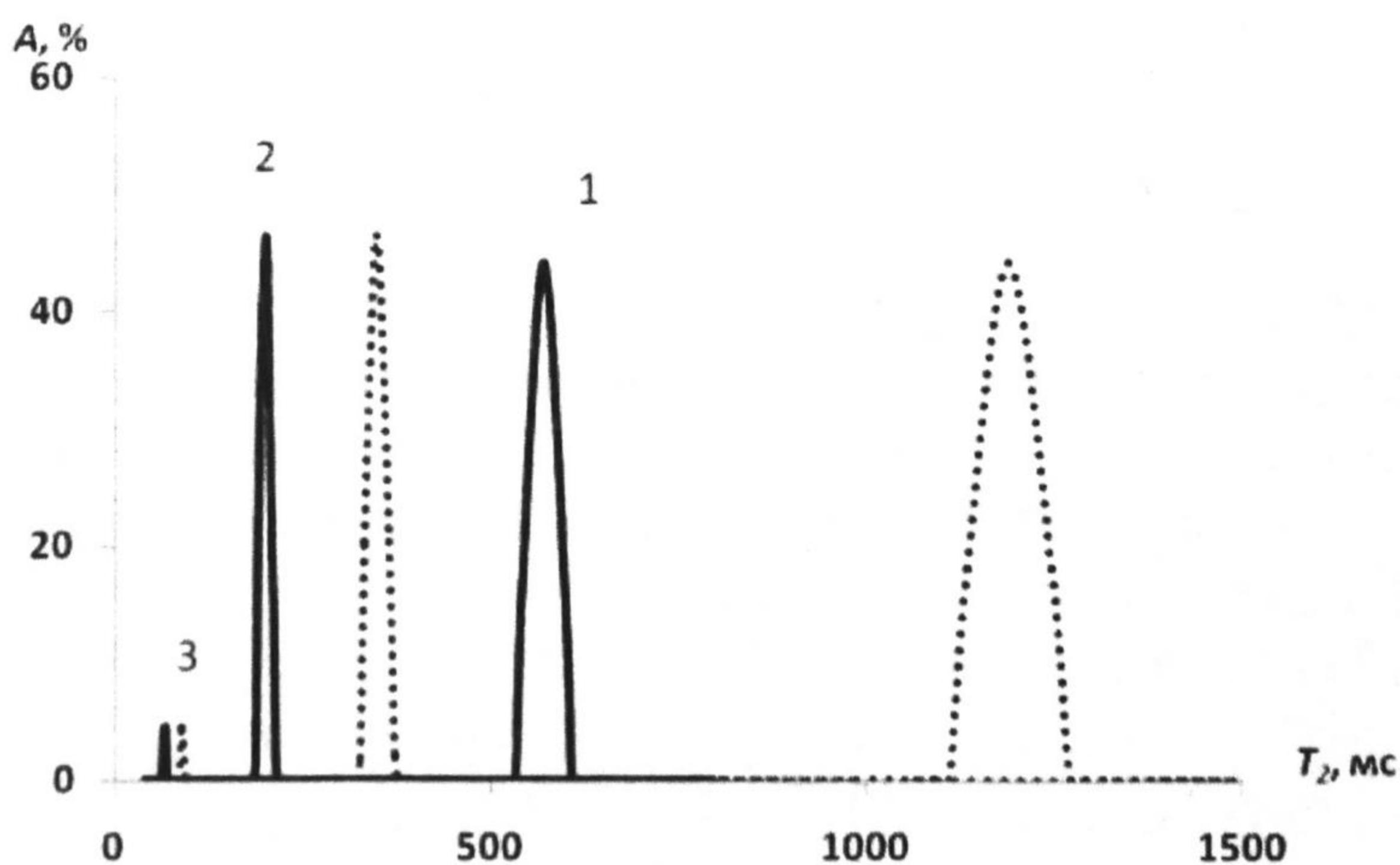


Рис. 1. Спектр времени релаксации T_2 «сухой воды». Температура 32°C.

Сплошные линии — свежеприготовленные образцы,
пунктирные — после одного цикла заморозания-оттаивания

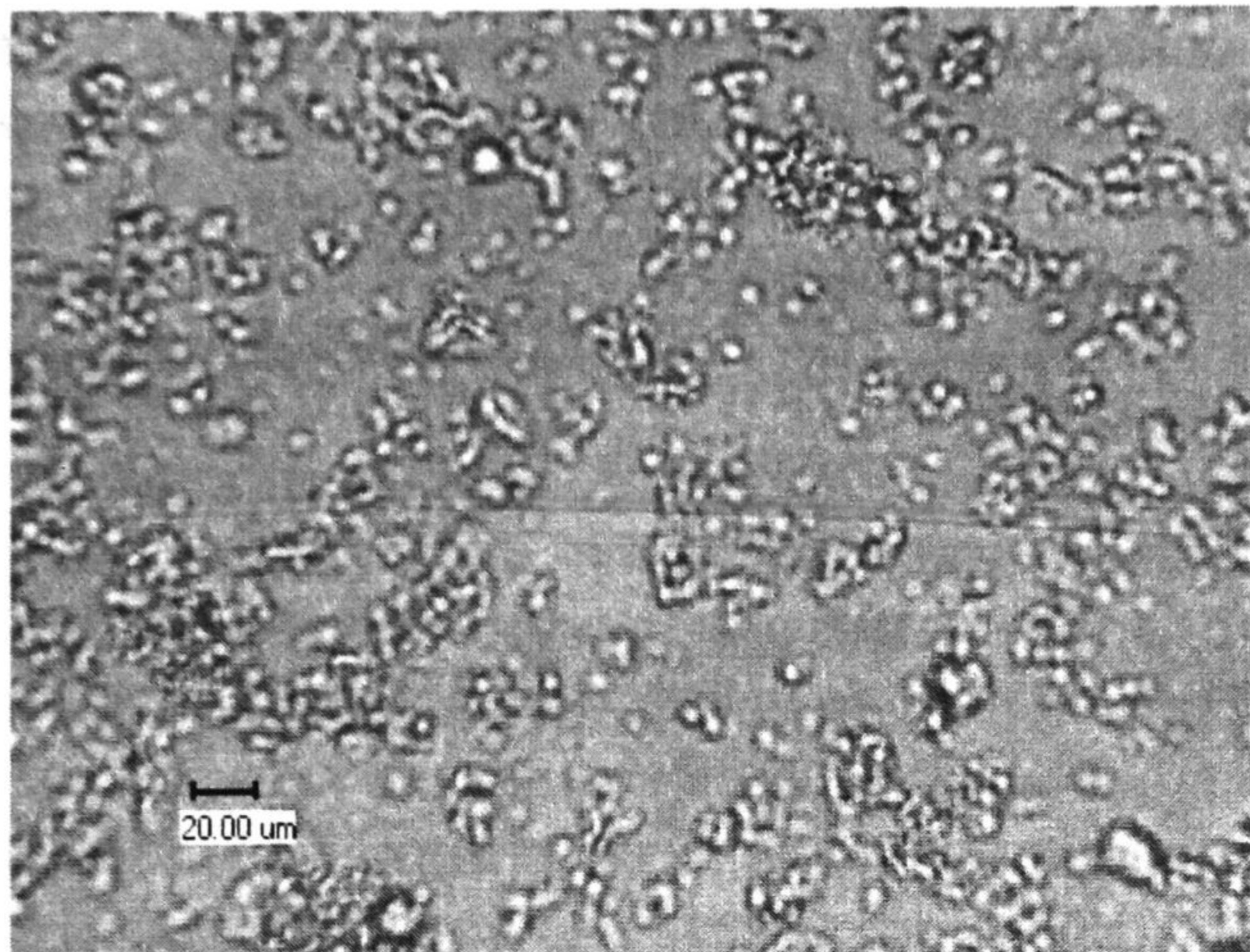


Рис. 2. Микрокапли «сухой воды»

Причиной ускорения ЯМР-релаксации воды в дисперсиях с гидрофильной межфазной поверхностью является высокая скорость релаксации молекул воды вблизи поверхности гидрофильных частиц [9]. Особенностью рассматриваемой нами системы является то, что поверхность частиц, контактирующих с водой, гидрофобизирована. В гидрофобных системах время ЯМР-релаксации воды в поверхностном слое обычно незначительно отличается от времени релаксации объемной воды [9]. Уменьшение времени релаксации T_2 «сухой воды» в наших экспериментах происходит, по нашему мнению, из-за ее магнитной микронеоднородности. Справедливо следующее соотношение для скорости спин-спиновой релаксации воды ($1/T_2$) в среде с магнитными микронеоднородностями [9]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2v}} + \frac{1}{T_{2g}} \quad (1)$$

где T_{2v} — время спин-спиновой релаксации объемной воды, $1/T_{2g}$ — вклад в скорость релаксации, обусловленный магнитной микронеоднородностью среды, который в случае импульсной последовательности CPMG равен [9]:

$$\frac{1}{T_{2g}} \approx \frac{\pi^2}{18} (\Delta\nu_g \tau)^2 \tau_i^{-1}, \quad (2)$$

где $\Delta\nu_g \approx 4\pi\Delta\chi\nu_0$, $\Delta\chi = \chi_s - \chi_c$, χ_s — магнитная восприимчивость воды, χ_c — магнитная восприимчивость среды, ν_0 — резонансная частота, $\tau_i \sim l_g^2 / 6D$, l_g — размер магнитных неоднородностей, D — коэффициент самодиффузии воды. Для «сухой воды» размер магнитных неоднородностей l_g совпадает с размером l отдельных капель воды либо их агломератов, поэтому:

$$\frac{1}{T_{2g}} \approx \frac{16\pi^4}{3} (\Delta\chi\nu_0\tau)^2 \frac{D}{l_g^2} = \frac{\gamma}{l^2}, \quad (3)$$

где γ — константа, не зависящая от l ; ее величина для условий наших экспериментов $\approx 55 \text{ мкм}^2/\text{с}$.

После подстановки (3) в (1) получим выражение для зависимости скорости спин-спиновой релаксации «сухой воды» от размера микрокапель или агрегатов микрокапель:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2v}} + \frac{\gamma}{l_2}, \quad (4)$$

Из формулы (4) следует, что спектр T_2 «сухой воды» должен отражать характер распределения микрокапель и их агрегатов по размеру. Время ЯМР-релаксации T_2 воды в агрегатах микрокапель должно быть более продолжительным по сравнению со временем T_2 воды в отдельных каплях, поскольку агрегаты микрокапель превосходят по размеру отдельные капли. Исходя из этого логично предположить, что линия 1 с наиболее продолжительным временем релаксации спектра T_2 «сухой воды» на рис. 1 обусловлена присутствием в «сухой воде» агрегатов микрокапель. Обозначим средний размер таких агрегатов как l_a .

С целью анализа влияния размера агрегатов микрокапель на их ЯМР-релаксационные параметры, для ряда образцов «сухой воды» были получены спектры T_2 , и с помощью оптического микроскопа определены значения l_a . Согласно (4), скорость спин-спиновой релаксации воды в агрегатах микрокапель должна линейно увеличиваться с ростом $1/l_a^2$, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3).

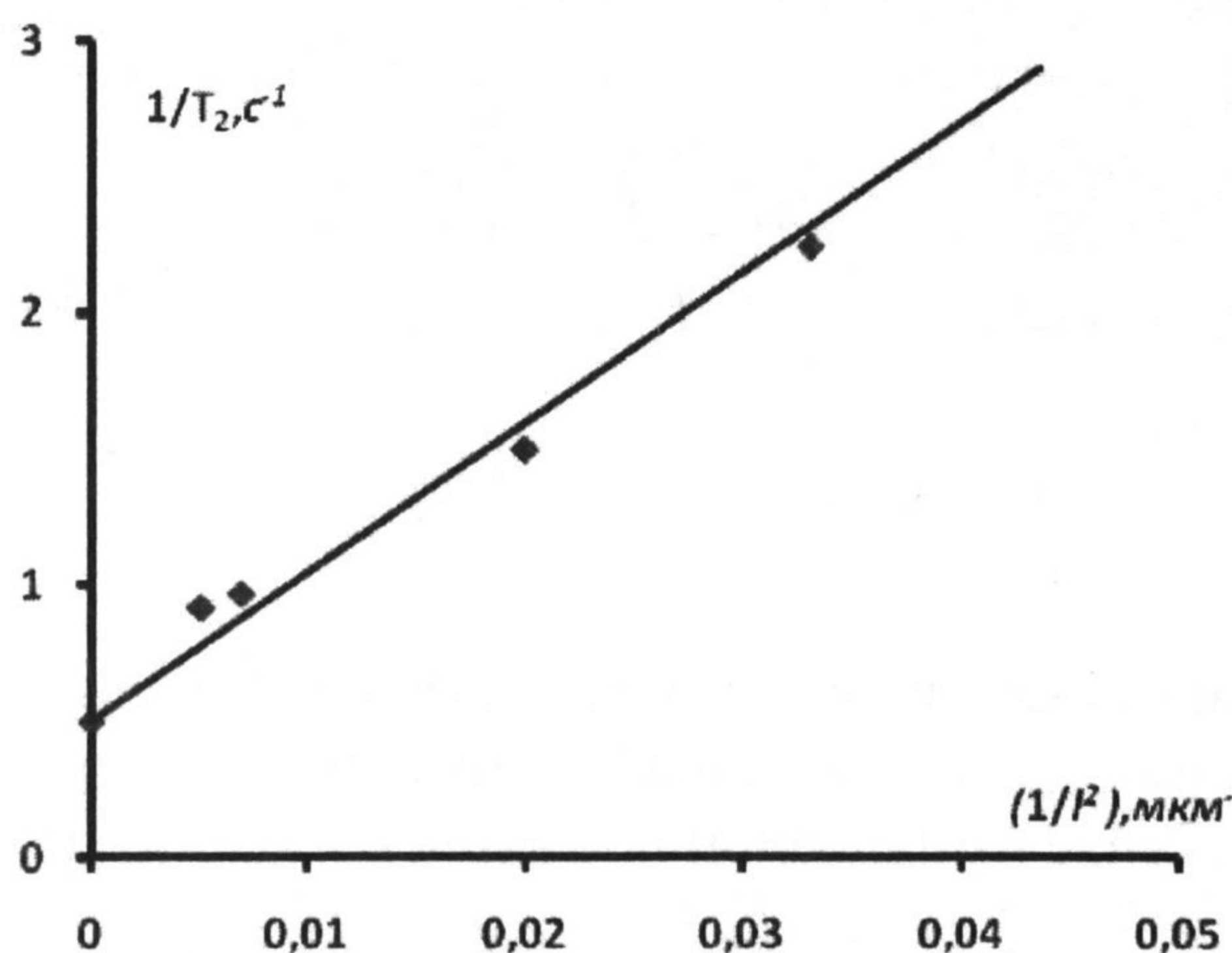


Рис. 3. Зависимость скорости релаксации $1/T_2(l)$ от $(1/l_a)^2$, мкм^{-2} . Экспериментальные данные и результаты расчета по формуле (4), $\gamma = 55 \text{ мкм}^2/\text{с}$ (сплошная линия)

Выражение (4) далее использовано нами для оценки размера микрокапель воды в дисперсии вода/аэросил R202.

Динамика замерзания капель воды в дисперсии «сухая вода» исследована нами в режиме охлаждения образца со скоростью $0,2^\circ\text{C}$ в мин (рис. 4). По данным ЯМР-измерений, доля жидкой воды не изменяется при ее охлаждении до $-8,5^\circ\text{C}$, а затем наблюдается постепенное ее снижение (кривая 1), связанное с кристаллизацией. При температуре -20°C содержание жидкой воды достигает нулевой отметки, т.е. практически вся вода переходит в лед. На-

гревание до 10°C замороженной дисперсии приводит к плавлению льда и увеличению количества жидкой воды (кривая 2). Температура плавления льда в дисперсии, как видно на рис. 4, близка к 0°C . Таким образом, жидкая вода в дисперсии при отрицательных температурах находится в неравновесном переохлажденном состоянии.

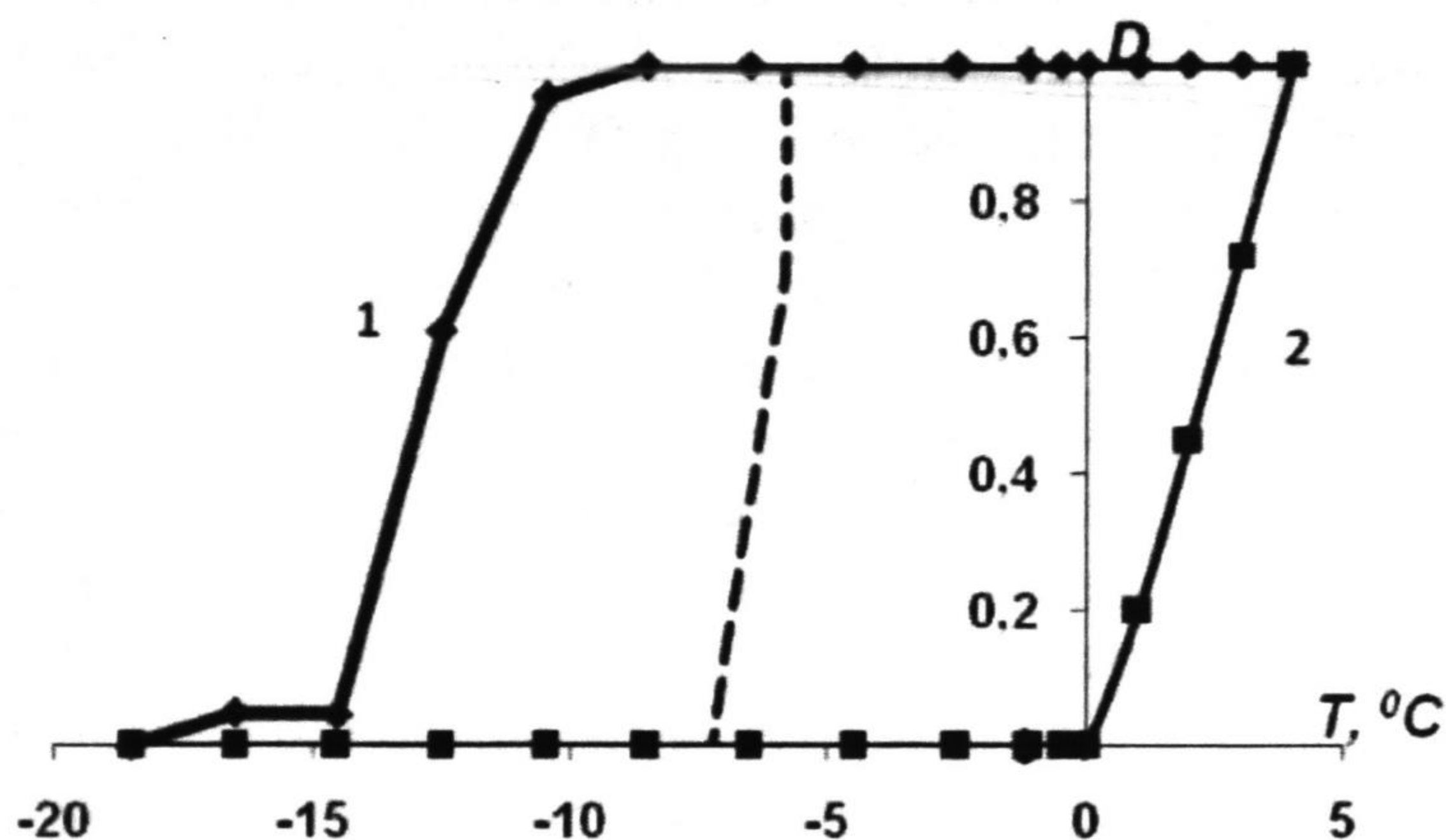


Рис. 4. Изменение доли жидкой воды (по отношению к суммарному ее содержанию) при охлаждении (1), нагревании (2) образца «сухой воды» (сплошная линия), образца объемной воды (прерывистая линия). Скорость изменения температуры $0,2^{\circ}$ в минуту

Следует отметить качественно иной характер замерзания воды в дисперсии по сравнению с объемной водой. Появление жизнеспособного зародыша льда в объемной воде приводит к дендритной кристаллизации льда по всему объему. Как следствие, наблюдается резкое снижение содержания жидкой воды на начальной стадии ее кристаллизации (рис. 4, прерывистая линия). Для «сухой воды» характерна более низкая начальная скорость замерзания воды. Это свидетельствует о том, что процесс образования льда после появления жизнеспособного зародыша затрагивает лишь отдельную каплю. Быстрое замерзание воды в отдельной капле приводит к уменьшению содержания воды в образце на массу этой капли. Как следствие, скорость кристаллизации воды в дисперсии задается скоростью образования жизнеспособных зародышей льда.

Выше отмечено, что «сухую воду» можно рассматривать как ансамбль изолированных друг от друга микрокапель жидкой воды. С этой точки зрения представляет интерес поведение переохлажденной воды в эмульсии вода/углеводородная среда. Дисперсная фаза такой системы также является ансамблем микрокапель воды. Процессы нуклеации льда в таких дисперсиях подробно исследованы [12]. В частности, установлено, что в указанных системах часто реализуется гомогенный механизм зародышеобразования. Это происходит благодаря тому, что граница раздела вода/углеводород не инициирует кристаллизацию льда, а немногочисленные центры гетерогенного зародышеобразования изолированы в отдельных каплях. В результате температура начала кристаллизации льда в таких системах обычно ниже -30°C . Обращает на себя внимание довольно высокая температура нуклеации льда ($-8,5^{\circ}\text{C}$) в «сухой воде». Данный факт указывает на то, что в «сухой воде» реализуется гетерогенный механизм нуклеации льда, то есть инициаторами

нуклеации льда выступают гидрофобные частицы аэросила, расположенные на поверхности микрокапель воды.

Необычным является то, что гидрофобные частицы инициируют нуклеацию льда. Известно, что поверхность высокой степени гидрофобности не обладает льдообразующей активностью [12]. Аэросил R202 является умеренно гидрофобной системой, поскольку содержит незамещенные гидроксильные группы. В воде гидроксильные группы диссоциируют на ионы. Заряд ионов, присутствующих в воде, может уменьшать величину работы образования зародыша новой фазы [12, 13], и как следствие — активировать процессы льдообразования в переохлажденной воде. На высокую льдообразующую активность умеренно гидрофобных коллоидных частиц указывают также результаты работы [14].

Интересно проследить влияние циклов замерзания-оттаивания на устойчивость «сухой воды». С этой целью мы замораживали, а затем оттаивали образцы сухой воды, помещенные в стеклянную пробирку диаметром 10 мм по следующей схеме: температура образца в начальный момент времени задавалась равной 5°C, затем температура уменьшалась до -20°C со скоростью 0,5°C в минуту, а после достижения температуры -20°C образец нагревался до температуры 5°C со скоростью 0,5°C в минуту.

После проведения одного цикла замерзания-оттаивания фиксируется смещение линий спектра T_2 в область более длинных времен релаксации (рис. 1). Расчет среднего размера капель на основании полученных значений T_2 свидетельствует о том, что после одного цикла замерзания-оттаивания сохраняется характер распределения капель по размеру (наличие трех мод). При этом размеры капель в результате их коалесценции увеличиваются (табл.).

Таблица

Средний размер микрокапель «сухой воды»

Состояние дисперсии	Порядковый номер моды					
	1	2	3	1	2	3
	Средний размер микрокапель, мкм			Интегральная интенсивность моды, %		
Свежеприготовленная	6,9	3,4	1,9	48,2	46,1	5,7
После цикла замерзания-оттаивания	12,7	4,7	2,3	52,3	44,2	4,5

После проведения нескольких циклов замерзания-оттаивания образцов «сухой воды» наблюдается выделение части воды в отдельную объемную фазу. При этом в спектрах времени спин-спиновой релаксации оттаявших образцов появляется компонента с временем релаксации объемной воды. Как отмечено выше, наряду с линией объемной воды в спектре T_2 образцов «сухой воды» после двух циклов замерзания-оттаивания остается интенсивная линия с коротким временем релаксации ($T_2 \sim 600$ мс). Это свидетельствует о том, что значительная часть дисперсной фазы «сухой воды» сохраняется в виде индивидуальных микрокапель.

Выводы. В результате проведенных исследований установлено, что скорость кристаллизации воды в дисперсии «сухая вода» задается скоростью образования жизнеспособных зародышей льда в микрокаплях ее дисперсной

фазы. Высокая температура начала замерзания капель указывает на гетерогенный механизм нуклеации льда в «сухой воде». Замерзание-оттаивание «сухой воды» приводит к укрупнению микрокапель воды дисперсной фазы в результате их коалесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Binks, B.P., Murakami, R. // Nature Materials. 2006. V. 5. № 11. P. 865-869.
2. Wang, W.X., Bray, C.L., Adams, D.J., Cooper, A.I. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 35. P. 11608-11609.
3. Carter, B.O., Wang, W.X., Bray, C.L., Adams, D.J., Cooper, A.I. // Langmuir. 2010. V. 26. № 5. P. 3186-3193.
4. Gudmundson, J.S., Andersson, V., Levik, O.I., Mork, M. // Annals of the New York Academy of Sciences. 2000. V. 912. P. 403-410.
5. Kanda, H., Uchida, K., Nakamura, K., Suzuki, T. // In: Proceedings of the 5-th International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. V. 4. P. 1276-1283.
6. Watanabe, S., Takahashi, S. Mizubayashi, H., Murata1, S., Murakami, H. // In: Proceedings of the 6-th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, Canada, July 6-10, 2008.
7. Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Р.А., Квон В.Г., Чувилин Е.М. // Газовая промышленность. 2006. Спецвыпуск. С. 36-46.
8. Дербиш В. Динамика воды в гетерогенных системах: Особенности при температурах ниже 0°C // Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C / Под ред. Ф. Франка. Киев, 1985. С. 277-345.
9. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988. С. 204.
10. Provencher, S.W. // Comput. Phys. Commun., 1982. V. 27 P. 229-242.
11. Dunn, K.J., Bergman, D.J., LaTorraca, G.A. Nuclear Magnetic Resonance. Petrophysical and Logging Applications, New York: Pergamon, 2002.
12. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных твердых телах. М.: Наука, 1984. 232 с.
13. Аникин Г.В., Поденко Л.С. // Журнал физической химии. 2008. № 12. С. 2005-2009.
14. Киреева Е.Д., Поповичева О.Б., Персианцева Н.М., Хохлова Т.Д., Шония Н.К. // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 3. С. 355-362.

Эдуард Абрамович АРИНШТЕЙН —
профессор кафедры моделирования
физических процессов и систем
Тюменского государственного университета,
доктор физико-математических наук
earin@utmn.ru

УДК 536.2

ПРОМЕРЗАНИЕ ВЛАЖНОГО ГРУНТА

DAMP GROUND FREEZING

АННОТАЦИЯ. Рассмотрено уравнение теплопроводности в среде с теплоемкостью и теплопроводностью, зависящими от температуры, что моделирует размытый фазовый переход.