

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ НАФИОН-ВОДА

Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Шкирин А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова 38, *E-mail*: nbunkin@kapella.gpi.ru

Нафийон представляет собой протоно-обменную полимерную мембрану, скелет которой подобен Тейфлону и который содержит концевые сульфогруппы. В последнее время наблюдается резкий рост числа публикаций, посвященных свойствам Нафийона. Основная мотивация этих публикаций: Нафийон используется в низкотемпературных водородных элементах. Наш интерес к исследованиям Нафийона был стимулирован работами Дж. Поллака, университета Штата Вашингтон, Сиэтл. В этих экспериментах было установлено, что если пластинка из Нафийона находится в контакте с водной суспензией коллоидных микросфер, эти сферы эффективно выталкиваются из области с размером порядка 150 микрон, примыкающей к Нафийону. При этом граница между коллоидной суспензией и жидкостью, свободной от коллоидных частиц, очень резкая. Это позволило авторам назвать эту область исключенной зоной. Кроме того, внутри этой области был получен эффект двулучепреломления. Дж. Поллак высказал предположение, что вблизи границы с Нафийоном вода проявляет квазикристаллические свойства. Известно, однако, что вода может проявлять такие свойства только на масштабах порядка 1 – 2 монослоев, т.е. в области порядка 10 нм. Наконец, вода в контакте с Нафийоном проявляет ярко выраженные кислотные свойства: на этом слайде показана динамика pH в функции времени на расстоянии 1 мм, 5 мм и 10 мм от поверхности Нафийона. Эти эксперименты делались с помощью растворения в воде красителя, цвет которого меняется в зависимости от pH. Отметим, что внутри самой исключенной зоны величину pH определить не удалось, поскольку частицы красителя, подобно коллоидным микросферам, также выталкивались из исключенной зоны.

Мы в наших экспериментах также измерили величину pH и электростатический потенциал на границе с Нафийоном. При этом величина pH падала от 7 до 3, т.е. вблизи Нафийона действительно нарабатывается какая-то кислота, а потенциал меняется от нуля до -350 милливольт. Поскольку потенциал на Нафийоне – отрицателен, можно предположить, что его поверхность в воде заряжается отрицательно за счет ухода в воду протонов. Возникает вопрос, что это за кислота, а точнее, что является кислотным остатком? Проведенные качественные реакции показали, что кислотой, которая появляется в системе, является сернистая кислота H_2SO_3 , которая в присутствии электрического тока окисляется до серной кислоты, что и приводит к появлению медного купороса на медных электродах. Отсюда следует, что вместо измерений pH с помощью интегрального датчика можно мерить локальную концентрацию сульфит-анионов с использованием ион-селективного электрода на ионы SO_3^{2-} . Преимущество такого электрода в том, что он – точечный, т.е. мы могли измерять локальное содержание ионов SO_3^{2-} внутри и за пределами исключенной зоны.

В экспериментах по измерению объемной плотности сульфит-анионов и электростатического потенциала вблизи поверхности Нафийона подтвердилось наличие исключенной зоны. Именно, наблюдалось резкое уменьшение плотности сульфит-анионов на расстоянии порядка 150 микрон от границы Нафийона. Плотность сульфит-анионов является параметром, который легко может быть измерен экспериментально, что переводит измерения размера исключенной зоны на качественно новый уровень. В экспериментах по измерению температурной зависимости характеристик исключенной зоны было получено, что плотность сульфит-анионов при данной температуре определяется тем, как эта температура достигнута: в результате нагрева или охлаждения. При измерении температурных зависимостей плотности сульфит-анионов на границе с Нафийоном при нагреве и при охлаждении были обнаружены температурные гистерезисы, которые свидетельствуют о наличии мультистабильности в исследуемой системе. Температурные зависимости плотности сульфит-анионов при некоторых температурах характеризуются резкими скачками, что позволяют говорить о новых фазовых переходах, где параметром порядка является плотность анионов. Полученные результаты могут быть связаны с известными в физике полимеров эффектами памяти формы. Если это так, то следует признать, что термомеханические свойства полимеров передаются слою воды. На границе Нафийона в воде существенно возрастает коэффициент преломления. Этот эффект не может быть связан ни с растворением Нафийона, ни с повышением концентрации сульфит-анионов. Область, внутри которой изменяется коэффициент преломления, при комнатной температуре порядка 50 микрон. Было установлено, что жидкость в этой области обладает двулучепреломлением. Это подтверждает, что вода вблизи Нафийона обладает квазикристаллическими свойствами. Это также может быть объяснено в рамках предположения о том, что структура данного полимера оказывает влияние на прилегающие слои жидкости.