ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 172-176

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 172-176

УДК 541.183

ISSN 1729-4428

В.В. Туров[1], В.М. Гунько[1], П.П. Горбик[1], Т.В. Крупська[1], О.В. Туров[2]

Стан води в нанорозмірних порах гідрофобного со-полімеру стиролдивінілбензолу та вплив на нього органічних молекул

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, krupska@ukr.net
[2]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна

Методом ^{1}H ЯМР спектроскопії проведено вимірювання стану води в пористому со-полімері стиролдивінілбензолу й визначено вплив на міжфазну воду ряду органічних молекул (ДМСО, $CHCl_3$, CH_4). Виявлено, що в присутності хлороформу й метану частина води переходить у слабоасоційований стан, який характеризується хімічним зсувом 0-1,5 м.ч., а при надлишку хлороформу більша частина сильноасоційованої води витісняється з пор на зовнішню поверхню адсорбенту. Зміна хімічного зсуву сильноасоційованої води обумовлена зміною структури самої води. Сильний електронодонор − ДМСО не руйнує структуру поліасоціатів міжфазної води.

Ключові слова: 1Н ЯМР спектроскопія, слабо- й сильноасоційована вода, стиролдивінілбензол.

Стаття поступила до редакції 13.03.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Фізико-хімічні властивості індивідуальних речовин та їх суміші з водою можуть значно відрізнятися в наноразмірних порах і в обємі. Це обумовлено порушенням структури водних поліасоціатів (кластерів, нано- і мікродоменів), що складають основу більшості водних систем [1-3]. Крім того, в полі поверхневих сил процеси гідратації органічних молекул відбуваються інакше, ніж на відстані від поверхні. В ряді випадків це призводить до явища структурної й енергетичної диференціації водно-органічних систем у просторі, обмеженому слабо гідрофільними стінками [4]. Це явище обумовлене формуванням в порах вуглецевих і деяких типів оксидних адсорбентів самоорганізованих структур, в яких з поверхнею межуює переважно гідрофобний компонент, а вода витісняється в середню частину пор або на зовнішню поверхню адсорбенту для зниження поверхні межі розподілу рідин, які не змішуються, що призводить до зниження вільної енергії системи [5]. Механізм цього явища до кінця нез'ясований і вимагає ретельного дослідження на модельних системах з відомою топологією й досить однорідною поверхнею.

I. Обєкт та мета дослідження

В якості об'єкта дослідження було обрано комерційний мікропористий со-полімер стиролдивінілбензол (СДБ) LiChrolut (Merck), з питомою поверхнею 1512 м^2/г і досить вузьким розподілом пор за розмірами в області R = 0,3 – 10 нм з максимумом поблизу 1 нм [6]. Сумарний обсяг пор адсорбенту становив 0,818 см^3/м. Оскільки полімер сформований молекулами, що містять мало центрів первинної адсорбції води, він взаємодіє з нею в основному за дисперсійним механізмом, аналогічно тому, як це відбувається в щілиноподібних мікропорах вуглецевих адсорбентів. Однак, на відміну від вуглецевих матеріалів форма пор в обраному полімері ближче до циліндричної [6].

На рис. 1 показано СЕМ і ТЕМ фотографії гранул адсорбенту, отримані за допомогою електронної мікроскопії. Гранули адсорбенту мають неправильну форму. Спостерігаються утворення сфероподібних первинних часток полімеру з розміром близько 30-40 нм. Мікропори й вузькі мезопори із середнім радіусом 1 нм перебувають всередині первинних часток, а більш широкі пори, внесок яких в пористість незначний, являють собою порожнини між первинними частками (тобто текстурна пористість матеріалу практично відсутня, що узгоджується з ТЕМ і СЕМ мікрофотографіями).

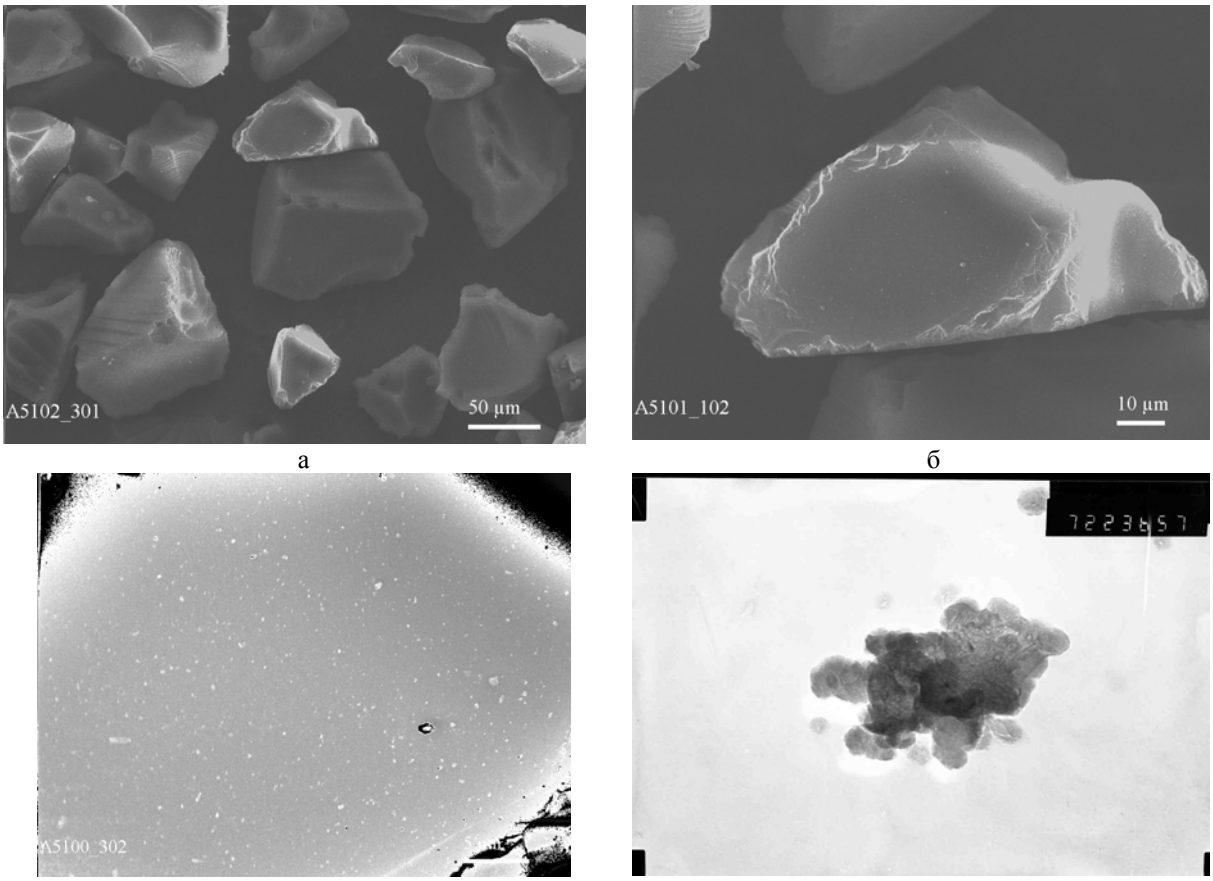

Рис. 1. СЕМ (а,б) і ТЕМ (в,г) фоторгафії гранул пористого полімеру LiChrolut.

Одним з основних методів, які дозволяють визначати структуру води всередині пористих матеріалів, є метод ^{1}H ЯМР спектроскопії [7,8]. У цьому випадку головним характеристичним параметром є величина хімічного зсуву протонів у молекулах адсорбованої води. Хімічний зсув води визначається міцністю й середнім числом водневих зв'язків, у яких бере участь кожна молекула води [9]. Для пористих твердих тіл з гідрофобною поверхнею можна вважати, що число водневих зв'язків між молекулами води значно перевищує їх число з активними центрами поверхні й всі зміни хімічного зсуву води в порах обумовлені зміною структури самої води. Саме до таких речовин відноситься СДБ.

Спектри ЯМР ^{1}H знімали на спектрометрі високої розподільчої здатності Varian 400 Mercury (США), використовуючи 90° зондувальний імпульс тривалістю 2 мкс. Температуру зразка регулювали за допомогою термоприставки Bruker VT-1000. Похибка вимірів становила ± 10 % по інтенсивності ^{1}H ЯМР сигналу й ± 1 K по температурі. Для попередження переохолодження досліджуваних систем виміру концентрації незамерзаючої води проводили при нагріванні зразків після попереднього охолодження до 190-200 K. Сигнал від молекул води, що входять до складу льоду (так як і протонів макромолекул), не давав внеску в сигнал рухливої води, що реєструвався ^{1}H ЯМР внаслідок невеликого часу (~ 10^{-6} с) поперечної релаксації протонів у твердих тілах.

II. Результати та їх обговорення

Спектр зразка, змоченого водою (без формування об'ємної фази води), представлений на рис. 2,а. У спектрі реєструються два сигнали з хімічними зсувами 4,5 й 5 м.ч. По величині хімічного зсуву може бути визначено середнє координаційне число молекул води. Дійсно, завдяки наявності в молекулі води двох атомів H, (протоно-донорні центри) і двох неподілених електронних пар (електроно-донорні центри), кожна молекула води може брати участь у формуванні чотирьох водневих зв'язків. Така структура води характерна для льоду, у якому хімічний зсув протонів дорівнює 7 м.ч. [10]. Неасоційована вода спостерігається в газовій фазі й у вигляді розчинів у слабополярних органічних розчинниках (CCl_4, C_6H_6, $CHCl_3$ й ін). Хімічний зсув (δ) такої води звичайно перебуває в діапазоні 1 ÷ 1,7 м.ч. [8]. Відповідно до класифікації, наведеної в [8], вода, в якій кожна молекула бере участь у формуванні більш, ніж двох водневих зв'язків, є сильноасоційованою. Її хімічний зсув становить 3 ÷ 7 м.ч. Отже, у порах СДБ вода перебуває в сильноасоційованому стані, аналогічному рідкій воді. Реєстрація одночасно двох сигналів сильноасоційованої води пов'язана з досить широким

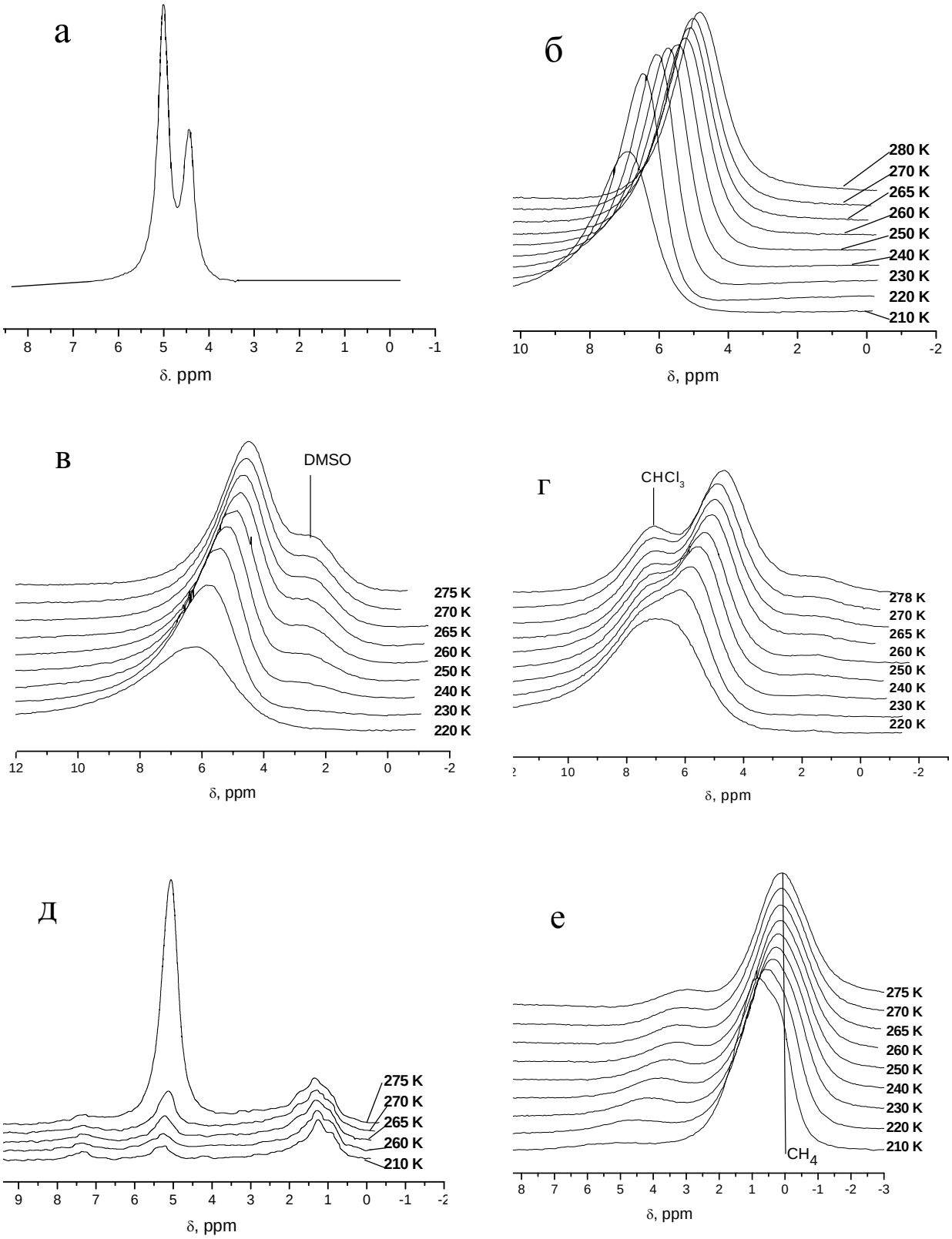

Рис. 2. Вода в порах со-полімеру стиролдивінілбензолу й вплив на неї органічних розчинників: (а) – в зразку, змоченому водою; (б) – в порошку, що містить 20 % мас води; (в) – 20 % мас води й 20 % мас ДМСО-D6, з яких половина D6, а друга половина H6; (г) – 20 % мас води й 30 % мас $CHCl_3$; (д) – в рідкому $CDCl_3$; (е) – 15 % мас води й 10 % мас CH_4.

розподілом за радіусами пор (0,3 ÷ 10 нм, див [6]), в яких, залежно від їх розміру, можливе формування поліасоціатів з різним числом молекул води й відповідно різним середнім числом Н-зв'язків на молекулу. Імовірно, сигнал в сильних магнітних полях обумовлено водою, локалізованою в порах

щодо малих розмірів.

Стан води трохи змінюється у випадку часткового заповнення об'єму пор (рис. 2,б, заповнення відповідає приблизно 25 % сумарного обсягу пор). При цьому для адсорбованої води спостерігається значне збільшення хімічного зсуву з підвищенням температури. Причому при T = 210 K величина δ досягає свого граничного значення (7 м.ч.), характерного для льодоподібних структур [10], що свідчить про високу впорядкованість води в порах СДБ. Слід зазначити, що вода в порах СДБ є сильнозв'язаною, оскільки не замерзає у всьому температурному інтервалі аж до 210 K [8]. Оскільки зниження температури замерзання води можна зв'язати зі зміною вільної енергії Гіббса (ΔG) льоду [7]

$$\Delta G_{\text{ice}} = -0{,}036(273{,}15 - T). \qquad (1)$$

то величина ΔG для води в порах СДБ нижче – 2 кДж/моль.

Введення в пори крім води полярних (ДМСО, рис. 2,в) або слабополярних ($CHCl_3$, рис. 2,г) органічних речовин у кількості, що не перевищує вільний обсяг пор, слабо впливає на величину хімічного зсуву адсорбованої води. Це дає підставу вважати, що водна й органічна фази в порах існують роздільно. Якщо для хлороформу, що слабко розчинний у воді, це цілком природно, то для необмежено розчинного у воді ДМСО можна було очікувати утворення в порах СДБ гомогенного розчину, у якому хімічний зсув води має проміжне значення між хімічними зсувами води, розчиненої в ДМСО (δ = 3 м.ч.), і рідкої води (δ = 5 м.ч.). Раніше подібний ефект спостерігали для вуглецевих [11] і деяких типів оксидних адсорбентів [12].

В тому випадку, коли кількість хлороформу істотно перевищує обсяг пор адсорбенту, вода, залишаючись сильноасоційованою, переходить із сильнозв'язаного в слабозв'язаний стан (рис. 2, д) і замерзає близько 273 K. Це свідчить про те, що слабополярний хлороформ легко витісняє воду з пор СДБ, заповнюючи весь об'єм пор. При цьому в спектрах ^{1}H ЯМР крім сигналу сильноасоційованої води (δ = 5 м.ч.), інтенсивність якого швидко зменшується із зниженням температури, спостерігається сигнал слабоасоційованої води (δ = 1,3 м.ч.), інтенсивність якого слабо залежить від температури. Складний вид спектра слабоасоційованої води обумовлений залежністю величини магнітної сприйнятливості середовища від розмірів пор [13].

При спільній адсорбції води й метану спектр води докорінно змінюється (рис. 2, е). Інтенсивність сигналу сильноасоційованої води зменшується в кілька разів, при відповідному збільшенні інтенсивності сигналу слабоасоційованої води. Залишкова кількість сильноасоційованої води становить не більше 25 % від первинної. Адсорбція метану виявилася досить високою. Розрахунки, виконані на підставі вимірів інтенсивності сигналів води й метану з використанням процедури розкладання спектра на складові, показує, що при 293 K СДБ може сорбувати до 10 мас. % метану. В більшій частині доступного для вимірювання діапазону температур сигнал слабоасоційованої води збігається із сигналом метану й тільки при $T < 220$ K його хімічний зсув зміщується в слабкі магнітні поля доситатньо для роздільної реєстрації обох сигналів.

Висновки

Закономірності, які спостерігалися, обумовлені тим, що в просторі нанопор, обмеженому слабо гідрофільними й гідрофобними стінками СДБ, сумарна енергія взаємодії нано- і мікродоменів сильноасоційованої води й ДМСО виявляється вище, ніж розчину вода-ДМСО, що обумовлено зниженням розчинності будь-яких з'єднань в граничній воді. З іншого боку, при спільній адсорбції води й метану, термодинамічно більш вигідним виявляється перехід води із сильноасоційованого в слабоасоційований стан, в якому вода й метан можуть формувати гідрати, стабілізовані сильним полем поверхневих сил у вузьких нанопорах. Імовірно, основними факторами, що визначають можливість формування таких структур, є геометричні розміри пор і відсутність на поверхні значної кількості центрів первинної адсорбції води, тобто полярних центрів. Залишкові кількості сильноасоційованої води (рис. 2, і) можуть бути пов'язані з водою у відносно широких порах або розташованої поблизу структурних дефектів полімеру з більш високою гідрофільністю.

Туров В.В. **–** д.х.н., провідний науковий співробітник;
Гунько В.М. **–** д.х.н., професор;
Горбик П.П. – д.х.н., професор;
Крупська Т.В. – м.н.с.;
Туров О.В. – д.х.н., професор.

[1] P. M. Wiggins, B.A.E. MacClement. Two states of water found in hydrophobic clefts: their possible contribution to mechanisms of cation pumps and other enzymes //*Internat. Rev. Cytol.*, **108,** pp. 249-303 (1987).
[2] M.F. Chaplin. A proposal for structuring of water // *Biophys. Chem.,* **83**, pp. 211-221 (1999).
[3] P.M. Wiggins. Role of water in some biological proceses // *Microbiol. Rev.,* **54**, pp. 432-439 (1990).
[4] В.В. Туров, В.М. Гунько, П.П. Горбик, М.Д. Цапко, Р. Лебода, А.П. Головань. Процессы самоорганизации водно-органических систем в наноразмерном пространстве твердых тел и биологических объектов // *В кн: Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур.* Наукова думка, Киев, **1**, с.91-157 (2007).

[5] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, R. Leboda, T.J. Bandosz, J. Skubiszewska-Zięba, D. Palijczuk, W. Tomaszewski, and S. Ziętek. Influence of Organics on Structure of Water Adsorbed on Activated Carbons // *J. Colloid Interf. Sci.*, **253**, pp.23-34 (2002).

[6] V.M. Gun'ko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, B. Gawdzik, B. Charmas.Structural characteristics of porous polymers treated by freezing with water or acetone // *Applied Surface Science,* **252**, pp.612-618 (2005)

[7] V.V. Turov, R. Leboda. Application of ^{1}H NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents // *Adv. Colloid Interface Sci.,* **79**, pp. 173-211 (1999).

[8] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, V.I. Zarko, R. Leboda, E.V. Goncharuk, A.A. Novza, A.V. Turov, A.A. Chuiko. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic Interfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.,* **118**, pp.125-172 (2005).

[9] Дж. Пиментал, О. Мак-Клеллан. *Водородная связь* Мир, М. 670с. (1964).

[10] I-S. Chang, D.R. Kinney, G.E. Maciel. Interior Hydroxyl of the Silica Gel System as Studied by ^{29}Si CP-MAS NMR Spectroscopy // *J. Am Chem. Soc.,* **115**, pp.8695-8705 (1993).

[11] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, M.D. Tsapko, D. Palijczuk. Structural characteristics of a carbon adsorbent and influence of organic solvents on interfacial water // *Appl. Surf. Sci.,* **214**, pp. 178-189 (2003).

[12] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, M.D. Tsapko, V.M. Bogatyrev, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, J. Riczkowski. Influence of organic solvents on interfacial water at surfaces of silica gel and partially silylated fumed silica // *Appl. Surf. Sci.* **229**, pp. 197-213 (2004).

[13] J.W. Emsley, J.Feenej, L.H Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Pergamon Press, Oxford, (1965).

V.V. Turov[1], V.M. Gun'ko[1], P.P. Gorbyk[1], T.V. Krupska[1], A.V. Turov[2]

State of Water in Nanosized Porous Styrene-Divinylbenzene and the Influence of Organics Molecule

[1]O.O. Chujko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, General Naumov str.,17, 03164, Kiev, Ukraine
[2]Taras Shevchenko Kyiv National University, Department of Chemistry, Volodymyrska str., 60, 01033, Kyiv, Ukraine

State of water in porous styrene-divinylbenzene and the influence of organics (DMSO, CHCl3, CH4) on bound water were analyzed using 1H NMR spectroscopy with layer-by-layer freezing-out of adsorbed liquids. In the presence of chloroform and methane a portion of bound water transforms into a weakly-associated state characterized by the chemical shift of 0-1.5 ppm. In the case of excess of chloroform a significant fraction of strongly associated water is displaced from pores onto the external surface of the adsorbent. A change in the chemical shift of the strongly associated water is due to rearrangement of its structure because of the interaction with organics. However, DMSO as a strong electron donor does not destroy the structure of polyassociates of bound water.