

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ГІДРОФОБНОЇ КОМПОНЕНТИ НА ВОДОУТРИМАННЯ В КОМПОЗИТНІЙ СИСТЕМІ, СТВОРЕНОЇ НА ОСНОВІ МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМУ ТА МІКРОКРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

В.В. Туров, Л.В. Зроль, Т.В. Крупська

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України,
Київ 03164, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, Україна,
E-mail: krupska@ukr.net*

Методом низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії досліджено гетерогенні композитні системи, створені на основі нанорозмірного метилкремнезему АМІ-200 та мікрокристалічної целюлози. Вимірювались термодинамічні параметри зв'язаної води в гідратованих порошках мікрокристалічної целюлози (МСС), та композитах АМІ/МСС при різному співвідношенні гідрофобної та гідрофільної компонент. Встановлено, що гідрофобна компонента здатна стабілізувати водну систему в порошках композиту МСС/АМІ навіть у випадку, коли кількість води вдвічі перевищує кількість твердої фази. Із розподілів за радіусами кластерів адсорбованої води випливає, що в сильно гідратованих композитах значна частина води перебуває у вигляді нанокрапель з радіусом в кілька десятків нм.

Ключові слова: *гідрофобний нанокремнезем, ^1H ЯМР-спектроскопія, мікрокристалічна целюлоза*

Вступ

Целюлозні матеріали є основою значної кількості матеріалів, які використовуються в промисловості, зокрема деревина, папір, целюлозні тканини тощо [1 – 4]. Целюлоза – полімерний матеріал з загальною формулою $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Крім того певні види целюлози широко застосовуються у фармацевтичній промисловості в якості додатку, який забезпечує потрібні фізико-хімічні властивості ряду лікарських форм [5 – 7]. Целюлоза складається з полімерних ланцюгів, утворених полісахаридними структурами, завдяки чому здатна зв'язувати значну кількість води. Хоча целюлоза це твердий матеріал, що нелегко піддається спектроскопічним дослідженням, є деякі широко вживані її форми, що в промислових кількостях виробляються у вигляді дисперсних порошків, в яких розмір частинок вимірюється одиницями мкм. Зокрема це відноситься до мікрокристалічної целюлози (МСС).

МСС може бути синтезована різними способами, включаючи екструзію та ферментно-стимульований процес [8]. Інші дослідження показують, що її також можна синтезувати шляхом парового вибуху та кислотного гідролізу [9, 10]. Кислотний гідроліз є найбільш ефективним через меншу тривалість часу одержання, та високу технологічність. Обмежена кількість споживаної кислоти також є перевагою цього способу. В процесі синтезу під впливом температури та високого тиску волокниста целюлоза рослинної сировини гідролізується за допомогою мінеральної кислоти. При

цьому в присутності води та кислоти здійснюється процес гідролізу, завдяки якому розщеплюються полімерні ланцюги целюлози і формуються більш короткі ланцюги або мікрокристали. МСС гігроскопічна, нерозчинна у воді, проте набухає при контакті з водою.

Завдяки її фізичній формі процес набухання МСС у воді здійснюється дуже швидко і не потребує довгого очікування. Тому гідратація МСС і композитних систем на її основі легко можуть бути вивченими за допомогою фізико-хімічних методів типу низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії [11 – 14].

Експериментальна частина

Матеріали: Використовували метилкремнезем АМ1-200 (Калуш, Україна). АМ1-200 синтезували шляхом заміщення поверхневих силанольних груп А-300 на метильні в результаті хімічного модифікування диметилдіхлорсиланом з подальшою крос-зшивкою функціональних груп в результаті конденсації залишкових силанольних груп. Одержаний продукт гідрофобний і здатний адсорбувати з повітря лише невеликі кількості води.

Композитні системи МСС/АМ1 готували шляхом попереднього змочування МСС потрібною кількістю води, після чого додавали АМ1-200. Гомогенізацію проводили шляхом перетирання композиту до формування щільного, однорідного матеріалу, насипна густина якого складала 200 мг/см^3 .

В якості органічного середовища використовували дейтерохлороформ та його суміш 5:1 з дейтеротрифтороцетовою кислотою (ТФОК). Дейтеровані препарати застосовували для забезпечення відсутності в спектрах ЯМР сторонніх сигналів.

^1H ЯМР-спектроскопія. Спектри ЯМР знімали на ЯМР-спектрометрі з високою роздільною здатністю (Varian "Mercury") з робочою частотою 400 МГц . Використовували вісім 60° зондуючих імпульсів, тривалістю 1 мкс при ширині смуги 20 кГц . Температура в датчику регулювалася з точністю ± 1 град. Інтенсивності сигналів визначалися шляхом вимірювання площі піків з використанням процедури розкладання сигналу на його складові в припущенні гаусової форми сигналу і оптимізації нульової лінії і фази з точністю, $\pm 10 \%$. Для запобігання переохолодженню води в досліджуваних об'єктах, вимірювання концентрації незамерзаючої води проводили при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до температури 210 К . Температурні залежності інтенсивності сигналів ЯМР проводили в автоматизованому циклі, коли час витримування зразка при постійній температурі становило 9 хв , а час вимірювання 1 хв . ЯМР-вимірювання проводили в повітряному середовищі.

Оскільки концентрація води в зразках відома, за інтенсивностями сигналу води (I) можуть бути розраховані значення концентрації незамерзаючої води (C_{uw}) при будь-якій температурі: $C_{uw} = I_T/I_{T>273} \cdot h$ (мг/г). Процес замерзання (танення) міжфазної води, локалізованої в твердій пористій матриці, проходить відповідно до змін вільної енергії Гіббса, зумовлених впливом поверхні [11 – 14]. Вони тим менше, чим далі від поверхні знаходиться досліджуваний шар води. При $T = 273 \text{ К}$ замерзає вода, властивості якої не відрізняються від об'ємних, а в міру зниження температури (без урахування ефекту переохолодження) замерзають шари води, все ближче розташовані до поверхні, причому для міжфазної води справедливо співвідношення:

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

де числовий коефіцієнт представляє собою параметр, пов'язаний з температурним коефіцієнтом зміни вільної енергії Гіббса для льоду. Тоді відповідно до методики, детально описаної в [11 – 14], можуть бути розраховані кількості сильно-і слабозв'язаної води (SBW і WBW, відповідно), а також термодинамічні характеристики цих шарів.

Якщо в колоїдній системі загальний вміст води істотно перевершує сумарний об'єм пор (міжчастинкових зазорів), то частина води може знаходитися у вільному стані, коли молекули води не відчують збурюючого впливу з боку поверхні частинок. Точно визначити кількість «об'ємної» води складно, тому вважаємо об'ємною ту частину води, яка відповідає співвідношенню: $h > 1,5$ г/г. Сильнозв'язаною вважали ту частину міжфазної води, для якої зниження вільної енергії Гіббса $\Delta G < 0,5$ кДж/моль.

Міжфазна енергія твердих тіл або біополімерів визначалася як модуль сумарного зниження вільної енергії адсорбованої води, обумовленого наявністю внутрішньої границі розділу фаз вода-полімер за формулою:

$$\gamma_s = -K \int_0^{C_{uw}^{\max}} \Delta G(C_{uw}) dC_{uw}, \quad (2)$$

де $C_{uw}^{\max} = 1,5$ г/г.

Для визначення геометричних розмірів обмежених твердою поверхнею нанорозмірних агрегатів рідини може бути використано рівняння Гіббса – Томсона [15, 16], що зв'язує радіус сферичних або циліндричних пор (R) з величиною депресії температури замерзання:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (3)$$

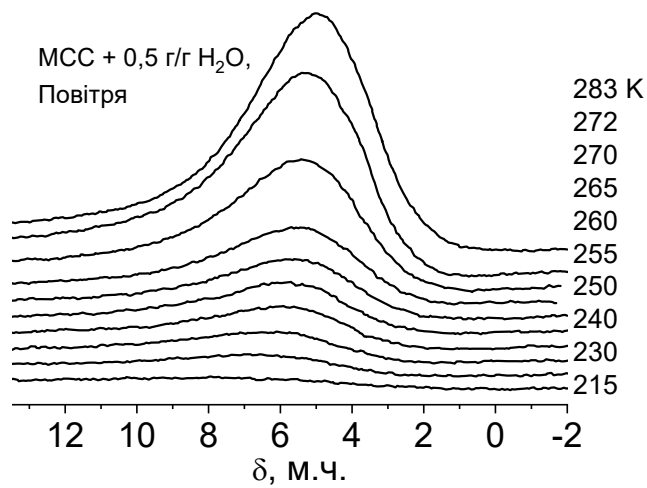
де $T_m(R)$ – температура плавлення льоду, локалізованого в порах радіуса R , $T_{m,\infty}$ – температура плавлення об'ємного льоду, ρ – густина твердої фази, σ_{sl} – енергія взаємодії твердого тіла з рідиною, а ΔH_f – об'ємна ентальпія плавлення.

Результати та їх обговорення

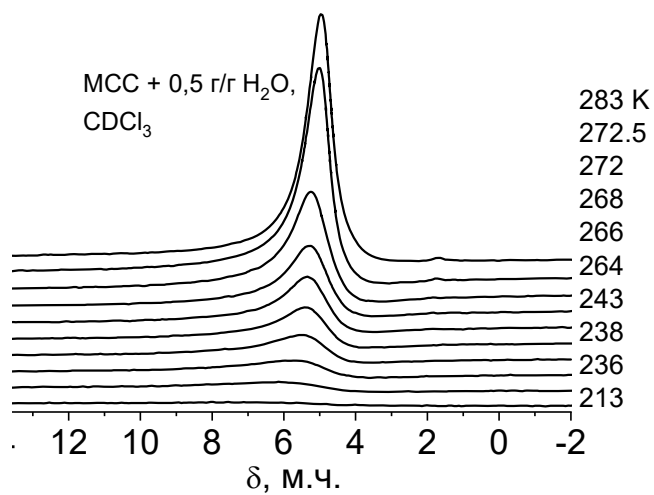
Водопоглинання полімерами є складним багатостадійним процесом, що передбачає на початковій стадії формування кластерних водних структур, розташованих в зазорах між полімерними ланцюгами, які по мірі зволоження зливаються в суцільну водну плівку, що візуально спостерігається у вигляді формування вологого порошку. При щільному здавлюванні такий порошок зазвичай виділяє деяку (незначну) кількість рідкої води. Для використаного зразка МСС це відповідало змочуванню даного порошку і становило 0,5 г/г води.

На рис. 1 наведено зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води у вологому порошку МСС на повітрі (а), в середовищі слабо полярного розчинника – дейтерохлороформу (б) та в суміші 6/1 $\text{CDCl}_3 + \text{ТФОК}$. У всіх випадках в спектрах присутній лише один сигнал води, хімічних зсув (δ_H) якого зі зниженням температури зміщується від 5 м.ч. до 7 м.ч., що відповідає збільшенню упорядкованості сітки водневих зв'язків. В середовищі CDCl_3 ширина сигналу зменшується, а при $\delta_H = 5$ м.ч. спостерігається слабо інтенсивний сигнал слабо асоційованої води. Додавання до колоїдної системи сильної кислоти не привело до розділення різних форм адсорбованої води на систему кластерів, що мають різну розчинюючу здатність по відношенню до кислоти [13]. Ймовірно їх сигнали надто широкі та формують один спільний сигнал з усередненим значенням хімічного зсуву [15].

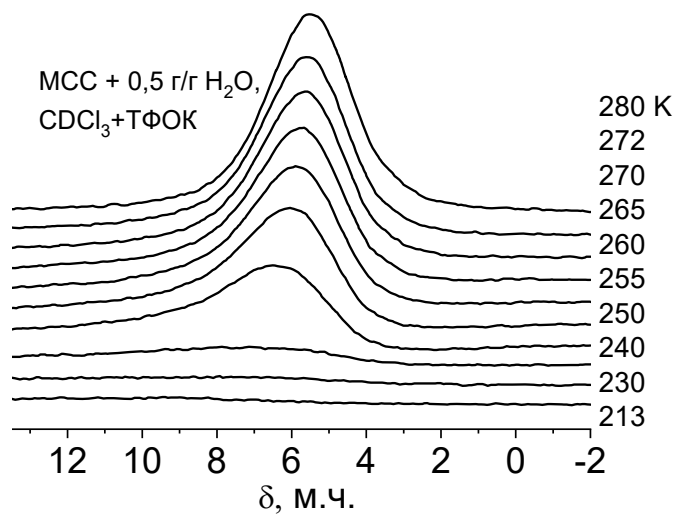
На рис. 2 наведено температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б) та розподіли за радіусами кластерів адсорбованої води для вологого зразка МСС, при $h = 0,5$ г/г в різних середовищах. Термодинамічні характеристики адсорбованої води підсумовано в табл. 1.



(a)

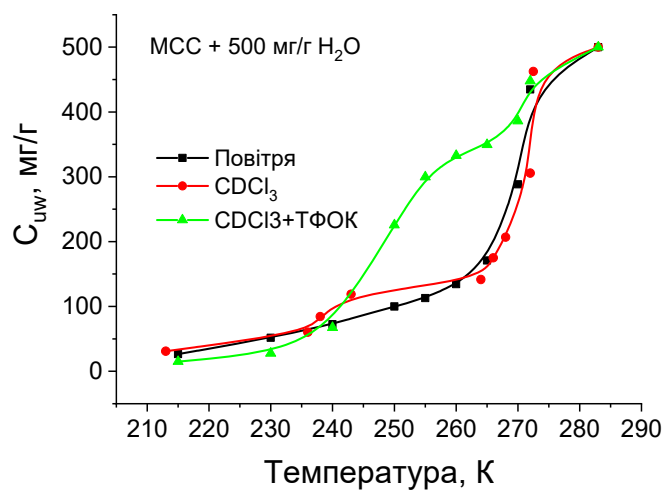


(б)

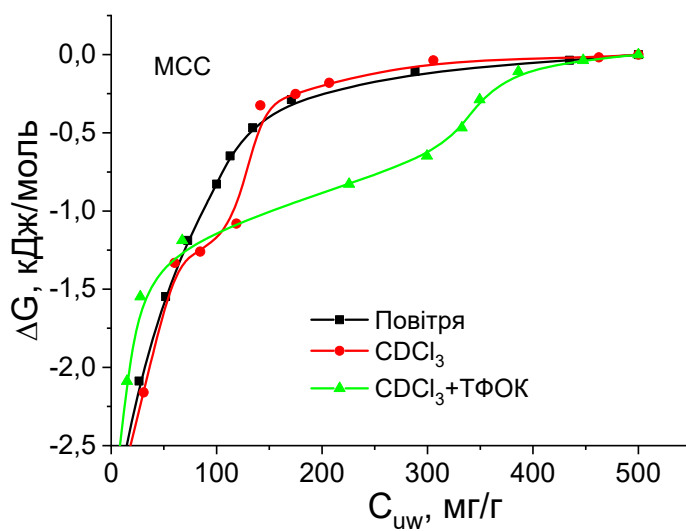


(B)

Рис. 1. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води у вологому порошок МСС на повітрі (а), в середовищі слабополярного розчинника – дейтерохлороформу (б) та в суміші 6/1 CDCl_3 +ТФОК



(а)



(б)

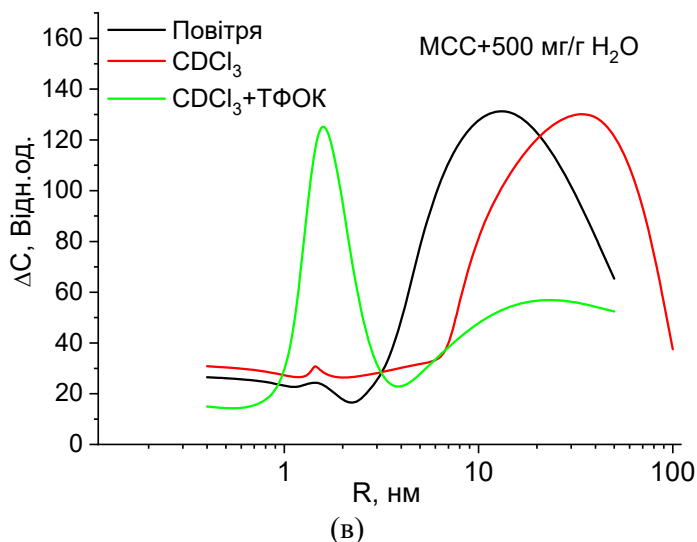
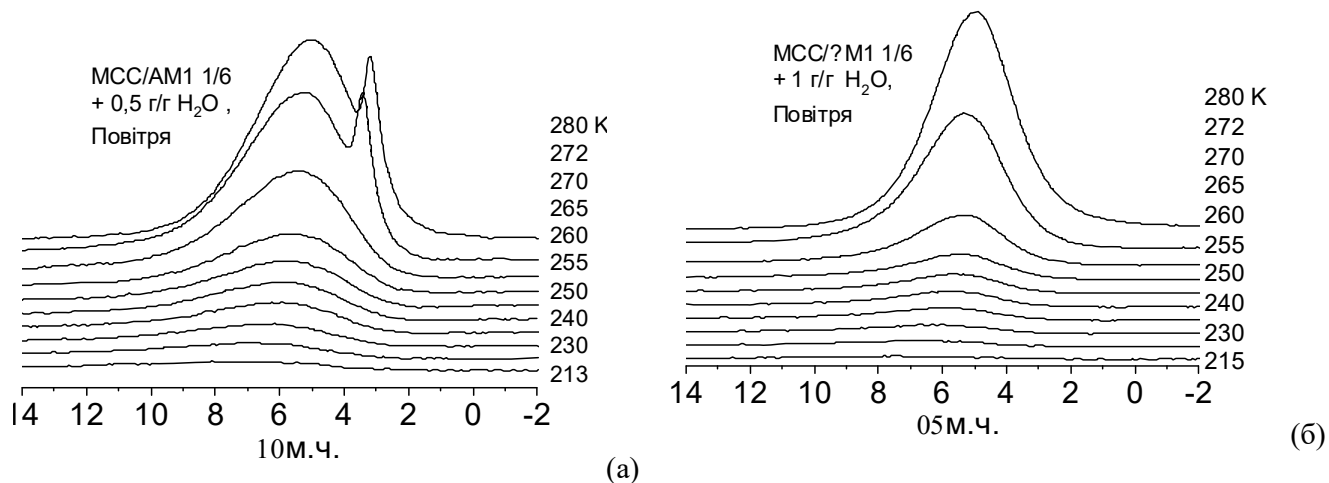


Рис. 2. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б) та розподіли за радіусами кластерів адсорбованої води для вологого зразка МСС, при $h = 0,5$ г/г в різних середовищах

Як впливає з результатів рис. 2 та табл. 1, для гідратованої МСС заміна повітря на слабо полярне органічне середовище майже не змінює загальну енергію взаємодії води з полімерними ланцюгами. Тобто органічний розчинник не конкурує з водою при спільній адсорбції на поверхні частинок МСС, хоча в розподілах за радіусами кластерів адсорбованої води спостерігаються деякі зміни (рис. 2, в). В повітряному середовищі присутній основний максимум при $R = 11$ нм і слабо виражений максимум при $R = 1$ нм. В органічному середовищі цей максимум зсувається в бік більших радіусів. Тобто слабо полярне середовище сприяє збільшенню кластерів адсорбованої води. Додатки трифтороцтової кислоти збільшують величину міжфазної енергії (γ_s) до 20,4 Дж/г, що обумовлено формуванням значної кількості кластерів води з $R = 1$ нм.



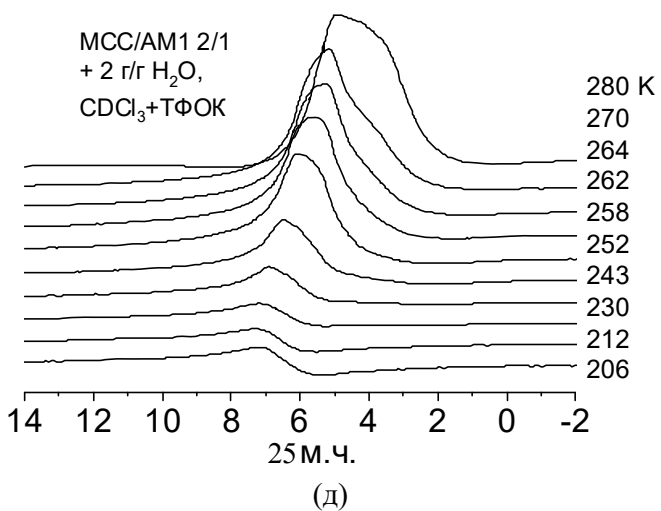
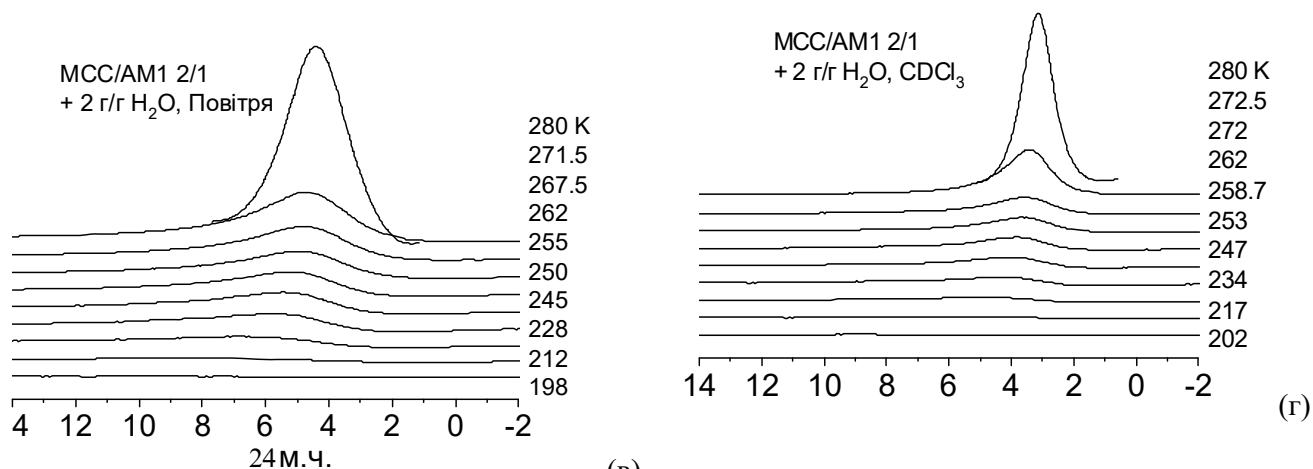
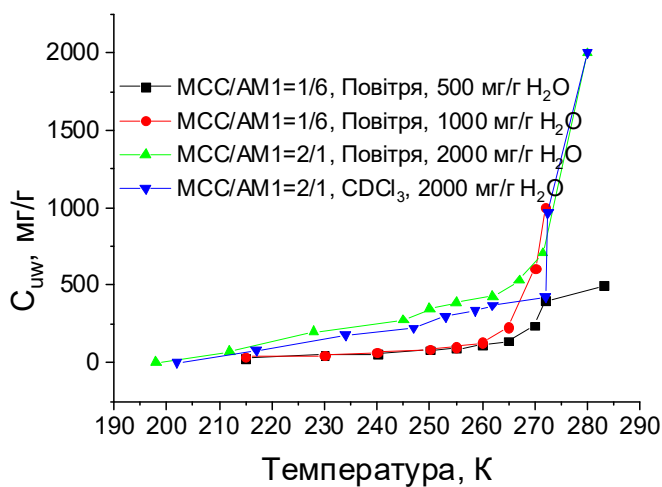
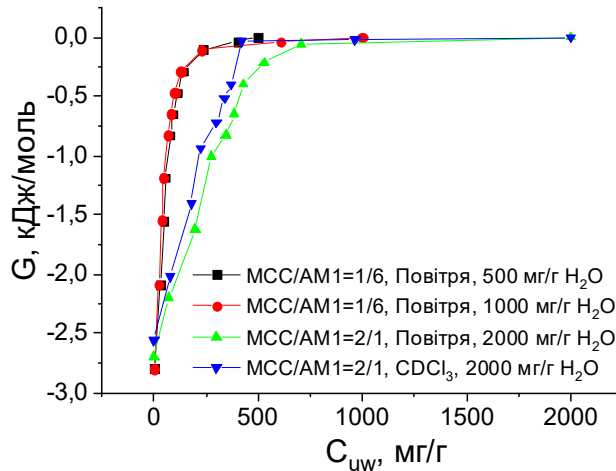


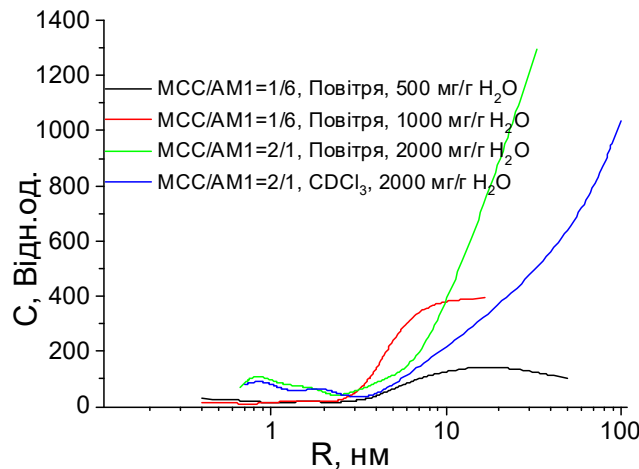
Рис. 3. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води у вологих порошках композитів МСС/АМ1 на повітря, та в середовищі слабополярного розчинника – дейтерохлороформу при різних співвідношеннях концентрацій компонентів



(a)



(б)



(в)

Рис. 4. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б) та розподіли за радіусами кластерів адсорбованої води для вологого зразку композитних систем МСС/АМ1, в різних середовищах

В композитній системі МСС/АМ1=1/6 при температурі $T = 273$ К в спектрах спостерігаються два сигнали, що відповідають різній впорядкованості молекул води (рис. 3, а). Як і для індивідуальної МСС додавання хлороформу спричиняє звуження сигналів (рис. 3, г). У суміші CDCl_3 +ТФОК (рис. 3, д), спостерігається розділення загального сигналу на кілька складових, обумовлених кластерами води, що мають різну розчинюючу здатність по відношенню до кислоти [18,19].

Додавання невеликої кількості (1/6) АМ1-200 до МСС, при рівній гідратованості систем, призвело до загального зменшення енергії взаємодії води з границями розділу фаз (табл. 1), при цьому розподіл за радіусами кластерів адсорбованої води змінюється слабо (порівн. рис. 2, в та рис. 4, в). Збільшення гідратованості в два рази, до $h = 1$ г/г майже не вплинуло на величину γ_s . Не змінився також і розподіл за радіусами кластерів води (рис. 4, в), хоча спостерігається зростання їх кількості (крива розподілу проходить вище). Отже додавання невеликих кількостей гідрофобного агенту стабілізує систему кластерів адсорбованої води і запобігає її розширюванню на водну та тверду фази.

Таблиця 1. Характеристики міжфазної води в гідратованій МСС та композитних системах з АМ1 при різних співвідношеннях концентрацій компоненті

Зразок	Середовище	h , г/г	C_{uw}^S , мг/г	C_{uw}^W , мг/г	ΔG^S , кДж/моль	γ_s , Дж/г
МСС	Повітря	0,5	130	370	-3,0	13,3
	CDCl ₃	0,5	140	360	-3,0	13,9
	CDCl ₃ +ТФОК	0,5	325	175	-3,0	20,4
МСС/АМ1 1/6	Повітря	0,5	110	390	-2,8	11,2
		1,0	90	910	-2,8	11,1
МСС/АМ1 2/1	Повітря	2,0	430	1570	-2,7	40,2
	CDCl ₃	2,0	330	1670	-2,6	30,0

Можна було б очікувати, що збільшення концентрації гідрофобної складової зменшить загальну кількість зв'язаної води, проте у відповідності з даними табл. 1 спостерігається зворотна картина. Величина γ_s збільшується в повітряному середовищі до 40 Дж/г. Тобто гідрофобна компонента здатна стабілізувати водну систему в порошках композиту МСС/АМ1 навіть у випадку, коли кількість води вдвічі перевищує кількість твердої фази. Із розподілів за радіусами кластерів адсорбованої води впливає, що в сильно гідратованих композитах значна частина води перебуває у вигляді нанокрапель з радіусом в кілька десятків нм.

Ймовірно, означені особливості гідратації композитів, побудованих на основі гідрофобної (АМ1) та гідрофільної (МСС) компонентів разом із адсорбованим повітрям формують трьохфазну систему, в якій зв'язування води визначається її кластеризацією під впливом механічних навантажень та стабілізацією цих кластерів повітряними нанобульбашками, що унеможливають енергетично вигідне злиття нанокрапель води в протяжні водні агрегати.

Література

1. Lavanya D., Kulkarni P.K., Dixit M., Raavi P.K., Krishna L.N.V. Sources of cellulose and their applications // IJDFR. – 2011. – V. 2 (6). P. 19-38. www.ordonearresearchlibrary.org
2. Saxena I. M., Bown R. M. Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts. //Annals of Botany. – 2005. – V.96 (1). – P. 9–21. doi: 10.1093/aob/mci155
3. Klemm D., Heublein B., Fink H-P. Bonn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. //Angewandte Chemie, International Edition. – 2005. – V.44. – P. 3358–3393. https://doi.org/10.1002/anie.200460587
4. Mnuruddin M., Chowdhury A., Haque S.A., Rahman M., Farhad S.F., M.Sarwar jahan and Quaiyyum A.. Extraction and characterization of cellulose micro fibrils from agricultural wastes in an integrated biorefinery initiative cellulose. //Chem. technol. – 2011. – V.45 (5-6). – P. 347-354 .
5. Rowe R.C., Sheskey P.J., Quinn M.E. Handbook of Pharmaceutical Excipients. – London, Pharmaceutical Press, 2009. – 944 p.
6. Pifferi G., Santoro P., Pedrani M. Quality and functionality of excipients. // Il Farmaco. – 1999. – V.54. – P. 1-14. doi: 10.1016/s0014-827x(98)00101-3.

7. *Glass B.D., Haywood A.* Stability Considerations in Liquid Dosage Forms Extemporaneously Prepared from Commercially Available Products. // *J. Pharm. Pharm. Sci.* – 2006. – V.9 (3). – P. 398-426.
8. *Chauhan Y.P., Sapkal R.S, Sapkal V.S., Zamre G.S.* Microcrystalline cellulose from cotton rags (waste from garment and hosiery industries). // *International Journal of Chemical Sciences.* –2009. – V.7(2). – P. 681-688.
9. *El-Sakhawy M., Hassan M.L.* Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate Polymers.* – 2007. – V.67. – P. 1-10.
10. *Monschein M., Reisinger C., Nidetzky B.* Enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose and pretreated wheat straw: A detailed comparison using convenient kinetic analysis. // *Bioresource Technology.* – 2013. – V. 128. – P. 679-687.
11. *Гуцько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка. 2009. – 694 с.
12. *Gun'ko V.M., Turov V.V.* Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. – New York: Taylor & Francis, 2013. – 1040 p.
13. *Туров В.В., Гуцько В.М.* Кластеризованная вода и пути ее использования. – Киев: Наукова думка, 2011. – 316 с.
14. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A.* Unusual Properties of Water at Hydrophilic/Hydrophobic Interfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2005 – V. 118. – P.125–172. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.003>
15. *Дероум Э.* Современные методы ЯМР для химических исследований. – Москва: Мир, 1992. – 398 с.
16. *Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L.,* Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ¹H NMR. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3 – P. 3203-3207. <https://doi.org/10.1039/B103228N>
17. *Petrov O. V., Furó I.,* NMR cryoporometry: Principles, applications and potential. // *Progr. NMR Spectroscopy.* – 2009. – V. 54. – P. 97-122. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2008.06.001>
18. *Turov, V.V., Gun'ko, V.M., Turova, A.A., Morozova, L., Voronin, E.F.* Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvents media. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2011a. – V. 390. – P. 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.053> Get rights and content
19. *Gun'ko V.M., Morozova L.P., Turova A.A., Turov A.V., Gaishun V.E., Bogatyrev V.M., Turov V.V.* Hydrated phosphorus oxyacids alone and adsorbed on nanosilica // *J. Colloid and Interface Science.* –2012. – V.368. – P.263–272. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.018>

References

1. Lavanya D., Kulkarni P.K., Dixit M., Raavi P.K., Krishna L.N.V. Sources of cellulose and their applications. *IJDFR.* 2011. **2** (6): 19. www.ordonearresearchlibrary.org
2. Saxena I. M., Bown R. M.: Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts. *Annals of Botany,* 2005. **96**: 9. <https://doi.org/10.1093/aob/mci155>
3. Klemm D., Heublein B., Fink H-P. Bonn A.: Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie, International Edition.* 2005. **44**: 3358. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
4. Mnuruddin M., Chowdhury A., Haque S.A., Rahman M., Farhad S.F., M.Sarwar jahan and Quaiyyum A.. Extraction and characterization of cellulose micro fibrils from

- agricultural wastes in an integrated biorefinery initiative. *Cellulose chem. technol.* 2011. **45** (5-6): 347.
5. Rowe R.C., Sheskey P.J., Quinn M.E. *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. (London: Pharmaceutical Press; 2009).
 6. Pifferi G., Santoro P., Pedrani M. Quality and functionality of excipients. *Il Farmaco* 1999;54: 1-14. 14. [https://doi.org/10.1016/s0014-827x\(98\)00101-3](https://doi.org/10.1016/s0014-827x(98)00101-3).
 7. Glass B.D., Haywood A. Stability Considerations in Liquid Dosage Forms Extemporaneously Prepared from Commercially Available Products. *J. Pharm. Pharm. Sci.* 2006. **9**(3): 398.
 8. Chauhan Y.P., Sapkal R.S, Sapkal V.S., Zamre G.S. Microcrystalline cellulose from cotton rags (waste from garment and hosiery industries). *Intern. J. of Chem. Sci.* 2009. **7**(2): 681.
 9. El-Sakhawy M., Hassan M.L. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate Polymers.* 2007. **67**: 1.
 10. Monschein M., Reisinger C., Nidetzky B. Enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose and pretreated wheat straw: A detailed comparison using convenient kinetic analysis. *Bioresource Technology.* 2013. **128**: 679.
 11. Gun'ko V.M., Turov V.V., Gorbik P.P. *Water at interface*. (Kiev: Naukova dumka. 2009). [in Russian].
 12. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena*. (Boca Raton: CRC Press, 2013).
 13. Turov V.V., Gun'ko V.M. *Clustered water and ways of its application*. (Kiev: Naukova dumka, 2011). [in Russian].
 14. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. **118**: 125. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.003>
 15. Derome, E. *Modern NMR methods for chemical research*. (Moscow: Mir, 1992). [in Russian].
 16. Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L., Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ¹H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. **3**: 3203. <https://doi.org/10.1039/B103228N>
 17. Petrov O.V., Furó I., NMR cryoporometry: principles, applications and potential. *Progr. NMR Spectroscopy.* 2009. **54**: 97. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2008.06.001>
 18. Turov, V.V., Gun'ko, V.M., Turova, A.A., Morozova, L., and Voronin, E.F. Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvents media, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2011a. **390**: 48. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.053>Get rights and content
 19. Gun'ko V.M., Morozova L.P., Turova A.A., Turov A.V., Gaishun V.E., Bogatyrev V.M., Turov V.V Hydrated phosphorus oxyacids alone and adsorbed on nanosilica. *J. Colloid and Interface Science.* 2012. **368**: 263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.018>

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF THE HYDROPHOBIC COMPONENT ON WATER HOLD IN THE COMPOSITE SYSTEM CREATED ON THE BASE OF METHYLSILICA AND MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

Turov V.V., Zrol L.V., Krupska T.V.

*Chuiko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,
Kyiv 03164, 17 General Naumov Str., Kyiv, Ukraine*

Heterogeneous composite systems created on the basis of nanosized methylsilica AMI-200 and microcrystalline cellulose were investigated using the method of low-temperature ^1H NMR spectroscopy. Thermodynamic parameters of bound water in hydrated microcrystalline cellulose (MSC) powders and AMI/MSC composites at different ratios of hydrophobic and hydrophilic components were measured. It was established that the hydrophobic component is able to stabilize the aqueous system in the MSS/AMI composite powders even when the amount of water is twice the amount of the solid phase. From the distributions of the radii of adsorbed water clusters, it follows that in highly hydrated composites, a significant part of the water is in the form of nanodroplets with a radius of several tens of nm

Keywords: *hydrophobic nanosilica, ^1H NMR spectroscopy, microcrystalline cellulose*