

Т.В. Крупская, В.М. Гунько, И.С. Процак, Н.Т. Картель, В.В. Туров

## УПРАВЛЕНИЕ ТИКСОТРОПНЫМИ СВОЙСТВАМИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОФИЛЬНЫЕ И ГИДРОФОБНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: krupskaya@ukr.net

Целью работы был поиск коллоидных систем, в которых максимально проявляются эффекты взаимодействия воды с поверхностью твердой фазы и микрокоагуляция, а также разработка способов регулирования тиксотропных свойств за счет включения в водную коллоидную систему твердых и жидких гидрофобных веществ. Методами низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и электронной микроскопии изучено состояние воды, определены ее термодинамические параметры, в частности, величины межфазной энергии для концентрированных коллоидных систем, созданных на основе гидратированных смесей гидрофобных веществ (полиметилсилоксан и метилкремнезем) и высокодисперсного пирогенного кремнезема марки А-300. Установлено, что в условиях высокой гидратированности поверхности межфазная энергия воды, определяющая тиксотропные свойства концентрированных суспензий, обусловлена в первую очередь строением межчастичного пространства, в частности эффектом микрокоагуляции и влиянием поверхности на формирование упорядоченной сетки водородных связей воды в адсорбционном слое. Для смесей 1/1 кремнеземов А-300 и АМ1 межфазная энергия взаимодействия с водой оказалась почти в 10 раз выше, чем для исходных кремнеземов, однако визуальный эффект микрокоагуляции проявляется плохо ввиду близкой формы частиц используемых оксидов. Аналогичные эффекты роста межфазной энергии проявляются и для смесей А-300+ПМС. Для этой смеси электронной микроскопией выявлен также эффект микрокоагуляции, величина которого максимальна для композитной системы, приготовленной без использования больших механических нагрузок. Поскольку твердый ПМС имеет большую поверхность по сравнению с нанокремнеземом А-300, вода, заполняющая межчастичные зазоры ПМС, находится в виде кластеров относительно меньшего радиуса, чем в А-300. При этом гидрофильность (гидрофобность) материала не является определяющей для поверхностной энергии кластеров воды. С другой стороны, если сильно гидратированные порошки ПМС (или АМ1) и А-300 поместить в гидрофобную среду слабополярного  $\text{CDCl}_3$ , то последний легко диффундирует в межчастичные зазоры гидрофобного ПМС, вытесняя воду в поры большего радиуса и значительно труднее – в межчастичные зазоры гидрофильного А-300, что проявляется в сильной зависимости величины  $\gamma_s$  от среды для ПМС и слабой для А-300. Чем сильнее добавки жидкого гидрофобного агента уменьшают величину межфазной энергии, тем в большей степени уменьшаются тиксотропные свойства композита. Наиболее перспективным тиксотропным агентом можно считать смеси гидрофобных и гидрофильных порошков, насыпная плотность которых не превышает  $200 \text{ мг/см}^3$ , поскольку они обладают максимальной величиной межфазной энергии и в них проявляется эффект микрокоагуляции.

**Ключевые слова:**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, тиксотропия, полиметилсилоксан, метилкремнезем, микрокоагуляция

### ВВЕДЕНИЕ

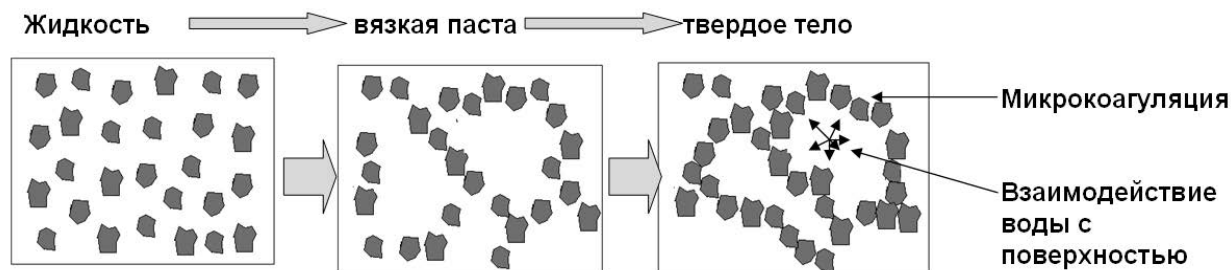
К тиксотропным относятся материалы, способные обратимо изменять фазовое состояние в зависимости от времени и механических нагрузок. Они обладают памятью о процессах их предварительной подготовки, могут связывать большое количество жидкости, переводя ее в твердое состояние, которое можно разрушить небольшими механическими нагрузками [1–4]. С тиксотропными свойствами сталкиваются в

пищевой промышленности, геологии и многих областях, где используют концентрированные коллоидные системы [5]. С физической точки зрения тиксотропные свойства обусловлены формированием упорядоченной системы коллоидных частиц и дисперсионной среды, равновесие между которыми устанавливается в течение длительного времени. Основой тиксотропии служит высокая энергия взаимодействия коллоидных частиц с молекулами

дисперсионной среды. Обычно ее определяют как межфазную энергию (изменение свободной энергии жидкой фазы, обусловленное взаимодействием с частицами твердой фазы), которая может быть измерена на основе концентрационных зависимостей статической и динамической вязкости [6, 7],

теплоты смачивания [8], а также из данных низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, основанной на изучении влияния межфазных взаимодействий твердое тело-жидкость на температуру фазового перехода вода-лед [9–11].

Схематически эффект тиксотропии может быть представлен следующей схемой:



Тиксотропные свойства коллоидной системы тем сильнее, чем эффективнее взаимодействие жидкой и твердой фаз и явление микрокоагуляции.

К широко используемым в разных отраслях промышленности тиксотропным материалам относятся аморфные пирогенные кремнеземы, которые в настоящее время тысячами тонн синтезируются такими лидерами отрасли, как Wacker, Cabot, Evonik и другие. Их свойства хорошо изучены и описаны в ряде монографий [12–15]. Частицы нанокремнезема имеют размер 10–20 нм, но благодаря межчастичным взаимодействиям они легко образуют агрегаты микронного размера, где межчастичные зазоры формируют наноструктурированную пористую структуру. Иерархически упорядоченная система, состоящая из первичных наночастиц, их агрегатов и агломератов агрегатов служит основой наличия у кремнезёмов, помещенных в водную среду, высоких тиксотропных свойств. Уже первые опыты с концентрированными водными суспензиями пирогенного кремнезема показали, что первоначально жидкая суспензия со временем затвердевает, но может быть снова разжижена путем использования прилагаемых к гелю механических нагрузок [16]. Пирогенный кремнезем относится к гидрофильным материалам, поскольку его поверхность хорошо смачивается водой. При этом вода в межчастичных зазорах в водных суспензиях формирует сетку водородных связей, в

которой молекулы воды связаны между собой, а также с поверхностными гидроксильными группами. Частицы кремнезема, в свою очередь, связаны между собой с помощью водородных и ван-дер-ваальсовых связей. Следовательно, воздействовать на тиксотропные свойства коллоидной системы можно путем изменения характеристик дисперсионной среды или включения твердых компонентов, изменяющих межчастичные взаимодействия и их связывание с дисперсионной средой.

В сложных гетерогенных системах адсорбционные и технологические характеристики в значительной степени зависят от самосогласованных процессов, которые происходят при формировании композита, то есть от образования супрамолекулярных систем с минимальной величиной термодинамических потенциалов. Эти эффекты могут быть использованы при разработке способов управления тиксотропными свойствами композитов с помощью варьирования гидрофобно-гидрофильных взаимодействий, а также процессов кластерообразования водных и водноорганических систем, входящих в состав композитов, и их влияния на фазовое состояние компонентов. Критерием потенциально тиксотропных систем может быть большая величина межфазной энергии твердое тело-жидкость. Чем сильнее межфазные взаимодействия, тем при более низкой концентрации твердой фазы можно наблюдать эффекты тиксотропии.

Целью настоящей работы был поиск коллоидных систем, в которых максимально проявляются эффекты взаимодействия воды с поверхностью твердой фазы и микрокоагуляция, а также разработка способов регулирования тиксотропных свойств за счет включения в водную коллоидную систему твердых и жидких гидрофобных веществ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Использовали пирогенный гидрофильный кремнезем марки А-300 и метилкремнезем марки АМ1-300 (производства Калушского опытно-экспериментального завода Института химии поверхности им. А.А. Чуйко) с насыпной плотностью  $\rho_b = 0.05 \text{ г/см}^3$ . А-300 уплотняли в соответствии с методикой, описанной в [17–19], до  $\rho_b = 0.3 \text{ г/см}^3$ . Композитную систему 1:1 гидрофильного и гидрофобного кремнеземов готовили путем смешивания равных по массе частей уплотненного кремнезема А-300 и неуплотненного АМ1 [20]. Смесь тщательно перемешивали в фарфоровой ступке и перетирали в течение 10 мин до образования композитной системы, насыпная плотность которой в сухом состоянии составляла  $\rho_b = 0.14 \text{ г/см}^3$ . Для приготовления гидратированных образцов к сухим порошкам прибавляли 1.125 г/г дистиллированной воды, перемешивали без механической нагрузки и получали образцы А-300 и смеси 1/1 А-300/АМ1 с насыпными плотностями  $\rho_b = 0.6$  и  $0.3 \text{ г/см}^3$ , соответственно. Затем смесь 1/1 гидратированного порошка А-300/АМ1 в фарфоровой ступке подвергали интенсивному перетиранию до формирования на стенках ступки плотного композита, который удаляли со стенок путем соскабливания шпателем из нержавеющей стали. Получали грубодисперсный композит, серого цвета с насыпной плотностью  $0.8 \text{ г/мл}$ , который подпрессовывали в измерительной ЯМР-ампуле до насыпной плотности  $\rho_b = 1.2 \text{ г/см}^3$ .

Гидро- или ксерогели метилкремниевой кислоты синтезируют из метилтрихлорсилана [21–23]. На первой стадии в реакции с водой образуется непористый полиметилсилоксан, который затем растворяют в растворе щелочи (NaOH или KOH). При этом образуется метилсиликонат натрия (или калия), который

после добавления необходимого для нейтрализации щелочи количества кислоты (HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) превращается в гель метилкремниевой кислоты. Этот гель отмывают водой от остатков кислоты и соли, после чего его можно использовать в качестве энтеросорбента как в гелеобразном, так и в высушенном состояниях.

В качестве исходного материала использовался высушенный гель метилкремниевой кислоты производства «Креомафарм» (Украина). Для приготовления композитной системы А-300/ПМС брали количества уплотненного кремнезема А-300 и сухого ксерогеля метилкремниевой кислоты в соотношении 1/1 [24]. В конечном композите содержалось 1000 мг/г воды. Композит готовили путем смешивания компонентов в фарфоровой ступке двумя способами: способ 1 – в условиях слабой механической нагрузки, когда порошки кремнезема и ПМС перетирали без усилий. При этом сила воздействия пестика на дно ступки не превышало 0.1 кг. Время перемешивания составляло 10 мин, после чего насыпная плотность композита (во влажном состоянии) составляла  $0.66 \text{ г/см}^3$ . Способ 2 – в условиях высокой механической нагрузки. При этом после 10 мин перетирания насыпная плотность композита увеличивалась до  $0.8 \text{ г/см}^3$ .

На рис. 1 на примере смачивания водой гидрофобного кремнезема показаны изменения состояния АМ1 с водой по мере его смачивания под влиянием высокой механической нагрузки. Аналогичный способ использовался и для перевода в водную среду других гидрофобных порошков.

На начальной стадии гидрофобный кремнезем не смешивается с водой. Добавление к нему воды в равных весовых количествах создает гетерогенную систему (рис. 1 а), в которой вода находится в виде отдельной фазы в порошкообразной среде АМ1. Однако если такой композит подвергнуть высоким механическим нагрузкам в фарфоровой ступке (рис. 1 б), то через 20–30 мин интенсивного перетирания система становится более плотной и гомогенной. Она равномерно распределяется по стенкам ступки (рис. 1 в). Ее плотность возрастает до  $1000 \text{ мг/см}^3$  и после удаления композита со стенок ступки шпателем из нержавеющей

стали она приобретает вид влажного порошка, что свидетельствует об удалении из межчастичных зазоров воздуха и замене его на воду. Такие уплотненные материалы смачиваются как водой, так и неполярными жидкостями.

На рис. 2 показано смачивание водой исходного порошка АМ1 (1), уплотненного

водой в соотношении 1:1 (система АМ1/Н<sub>2</sub>О) добавляемого на поверхность воды (2) и уплотненного АМ1, залитого водой (3). Как видно из этого рисунка, только в последнем случае формируется суспензия метилкремнезема в воде, частицы которой не всплывают на поверхность ввиду отсутствия в них остаточного воздуха.

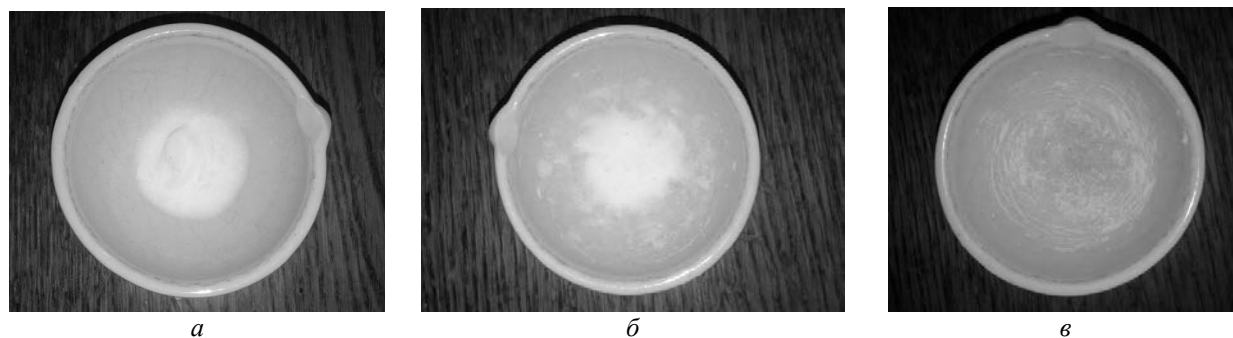


Рис. 1. Изменение внешнего вида метилкремнезема при высоких механических нагрузках

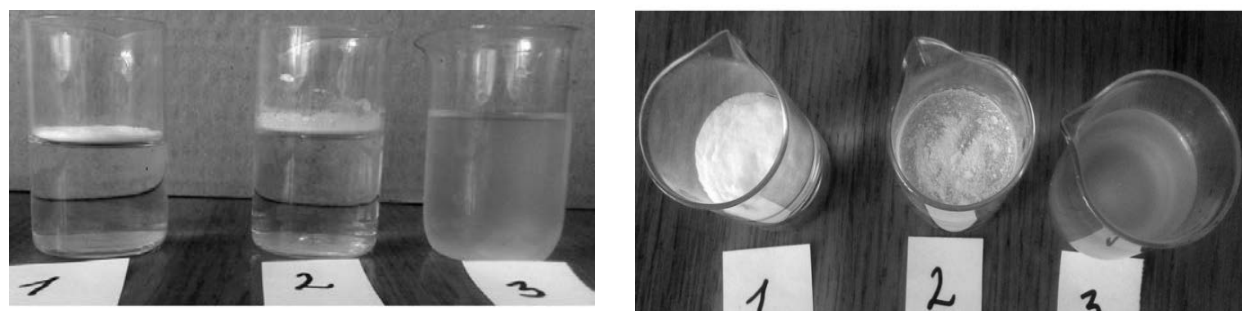


Рис. 2. Смачивание водой порошка метилкремнезема, исходного (1) и после гидроуплотнения (2, 3)

Таким образом, разработан простой способ смачивания гидрофобных порошков водой, основанный на их механохимическом уплотнении в композитах с водой, количество которой может находиться в диапазоне от 0.8/1 до 2/1 по отношению к массе порошка гидрофобного материала.

**<sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопия.** Спектры ЯМР получали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian “Mercury”) с рабочей частотой 400 МГц. Использовали 90° зондирующий импульс длительностью 3 мкс. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ±1 град. Интенсивности сигналов определяли путем измерения площади пиков с использованием процедуры разложения сигнала на его составляющие в

предположении гауссовской формы линии, оптимизации нулевой линии и фазы с точностью, которая для хорошо разрешенных сигналов была не ниже ±5 %. Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах измерения концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 210 К. Методика ЯМР-измерений, определения термодинамических характеристик и расчета радиуса кластеров межфазной воды подробно описана в работах [9–12].

При этом для определения геометрических размеров ограниченных твердой поверхностью наноразмерных агрегатов жидкости может быть

использовано уравнение Гиббса–Томсона [25, 26], связывающее радиус сферических или цилиндрических пор ( $R$ ) с величиной депрессии температуры замерзания:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (1)$$

где  $T_m(R)$  – температура плавления льда, локализованного в порах радиуса  $R$ ,  $T_{m,\infty}$  – температура плавления объемного льда,  $\rho$  – плотность твердой фазы,  $\sigma_{sl}$  – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью и  $\Delta H_f$  – объемная энтальпия плавления.

Процесс замерзания (таяния) межфазной воды, локализованной в твердой пористой матрице, проходит в соответствии с изменениями свободной энергии Гиббса, обусловленными влиянием поверхности. Оно тем меньше, чем дальше от поверхности изучаемый слой воды. При  $T = 273$  К замерзает вода, свойства которой не отличаются от объемных, а по мере понижения температуры (без учета эффекта переохлаждения) замерзают слои воды, все ближе расположенные к поверхности, причем для межфазной воды справедливо соотношение:

$$\Delta G_{ice} = -0.036(273.15 - T), \quad (2)$$

где численный коэффициент представляет собой параметр, связанный с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [27]. Определяя по величине интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды  $C_{uw}(T)$  в соответствии с методикой, подробно описанной в [9–12], могут быть рассчитаны количества сильно- и слабосвязанной воды, а также термодинамические характеристики этих слоев.

Межфазная энергия твердых тел или биополимеров определялась как модуль суммарного понижения свободной энергии абсорбированной воды, обусловленного наличием внутренней границы раздела фаз вода-полимер по формуле:

$$\gamma_s = -K \int_0^{C_{uw}^{max}} \Delta G(C_{uw}) dC_{uw}, \quad (3)$$

где  $C_{uw}^{max}$  – общее количество незамерзающей воды при  $T = 273$  К.

Величина межфазной энергии является удобным параметром, который позволяет сравнивать энергию связывания воды в разных системах, особенно, если количество воды в них одинаковое.

Измерения ЯМР спектров проводили в воздушной среде и в среде дейтерохлороформа, чистого и с добавлением небольшого количества ацетона  $C_2H_6CO$ , в качестве стандарта химического сдвига ( $\delta_H = 2$  м.д.). В некоторых случаях к дейтерохлороформу добавляли некоторое количество дейтеротрифторуксусной кислоты. Использование дейтеропрепаратов проводилось с целью избежать присутствия в спектрах посторонних интенсивных сигналов.

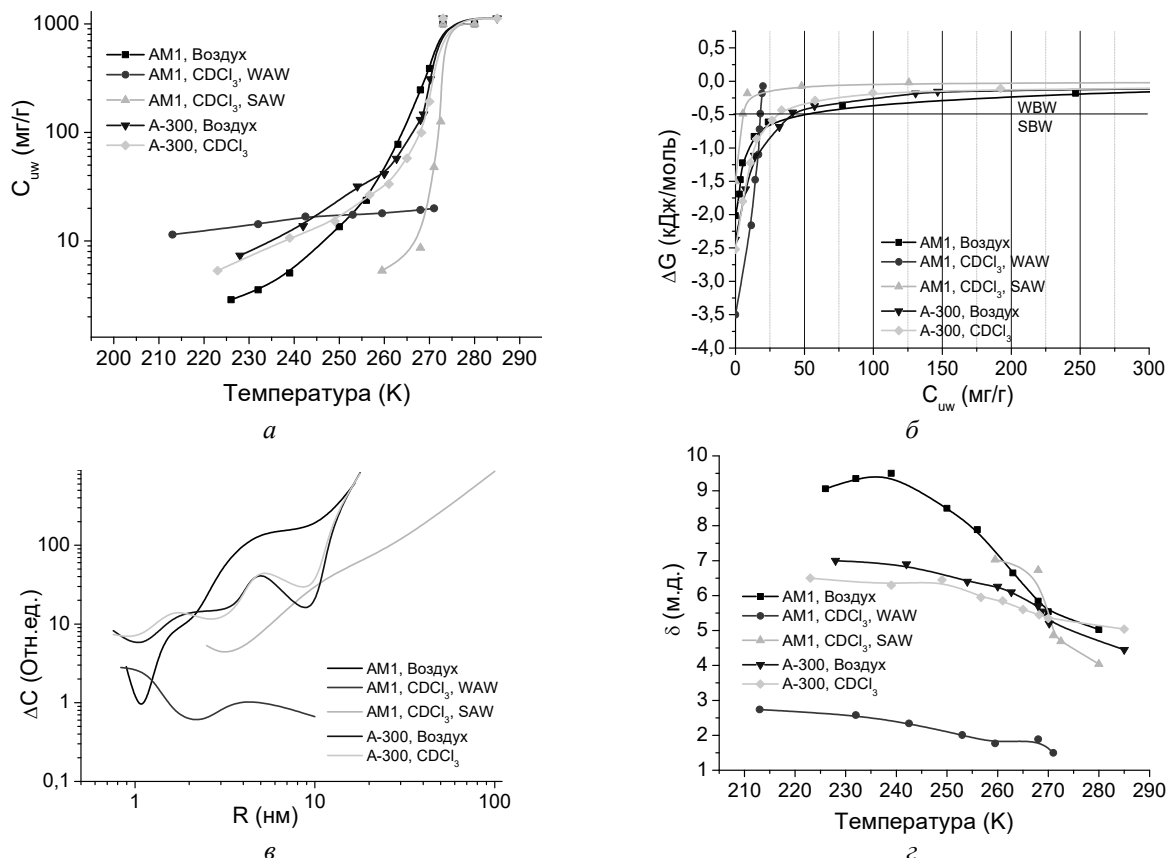
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Сравнительное исследование гидратации гидрофобного и гидрофильного кремнеземов.** Характеристики слоев незамерзающей воды – концентрации сильно- и слабосвязанной воды ( $C_{uw}^S$  и  $C_{uw}^W$ , соответственно), максимальное понижение свободной энергии в слое сильносвязанной воды ( $\Delta G^S$ ) и величина межфазной энергии ( $\gamma_s$ ) для гидратированных А-300 и АМ1 приведены в табл. 1. При этом межфазная энергия определяет суммарное понижение свободной энергии, обусловленное наличием границы раздела фаз (т.е. связанной воды). Она определяется интегрированием зависимостей  $\Delta G(C_{uw})$  (рис. 3 б), экстраполированных к осям координат. По этим зависимостям определяют и концентрации сильно(слабо)связанной воды, в предположении, что сильносвязанной (SBW) является та часть незамерзающей воды, для которой  $\Delta G < -0.5$  кДж/моль [9–12], характеризующая сумму энтропийной и энтальпийной составляющих адсорбционного взаимодействия.

В соответствии с данными табл. 1, величина  $\gamma_s$  для воды в гидрофобном окружении ( $\gamma_s = 8.2$  Дж/г, гидрофобная гидратация) оказывается даже больше, чем для гидрофильного материала ( $\gamma_s = 7.2$  Дж/г). Можно предположить, что по сравнению с объемной водой изменение свободной

энергии в межчастичных зазорах кремнезема обусловлено двумя основными составляющими – кластеризацией, т.е. трансформацией воды в систему кластеров, определяемых геометрией межчастичных зазоров воды, и влиянием поверхности на возможность образования пространственной сетки водородных связей. На основе результатов, представленных на рис. 3 в,

можно заключить, что в воздушной среде радиус кластеров адсорбированной воды для обоих типов материалов находится в диапазоне  $R = 0.5–20$  нм. При этом для нанокремнезема А-300 больше вклад от кластеров при  $R = 2–20$  нм (кривая  $\Delta C(R)$  расположена выше), а для АМ1 от кластеров при  $R = 0.5–2$  нм.



**Рис. 3.** Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), рассчитанные на их основе зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б), распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды (в) и температурные зависимости химического сдвига (г) для воды, адсорбированной в межчастичных зазорах гидрофильного и гидрофобного кремнезема

**Таблица 1.** Характеристики слоев незамерзающей воды в уплотненных образцах А-300 и АМ1, в различных средах

Образец	Среда	$C_{uw}^S$ (мг/г)	$C_{uw}^W$ (мг/г)	$\Delta G^S$ (кДж/моль)	$\gamma_s$ (Дж/г)
АМ1 0.7 г/см <sup>3</sup> + 1.0 г/г H <sub>2</sub> O	воздух	50	950	-2	8.2
	CDCl <sub>3</sub>	10	990	-1.5	1.3
А-300 0.6 г/см <sup>3</sup> +1.125 г/г H <sub>2</sub> O	воздух	40	1085	-2.4	7.8
	CDCl <sub>3</sub>	30	1095	-2.5	6.5

Замена воздушной среды на среду хлороформа для гидрофильного материала приводит к небольшому уменьшению величины межфазной энергии от  $\gamma_s = 7.8$  до 6.6 Дж/г, которое происходит вследствие конкуренции хлороформа с водой при взаимодействии с поверхностью кремнезема. На кривой  $\Delta C(R)$  наблюдается лишь незначительные перераспределения в радиусах кластеров адсорбированной воды (рис. 3 в). В случае гидрофобного кремнезема в среде  $CDCl_3$  величина  $\gamma_s$  уменьшается более чем в шесть раз, что свидетельствует об активном вытеснении воды из межчастичных зазоров адсорбента и замещении ее хлороформом. Соответственно, в несколько раз увеличивается средний радиус кластеров сильноассоциированной воды, адсорбированной в межчастичных зазорах. Таким образом, в энтропийно неравновесной системе, к которой относится гидрофобный кремнезем, межчастичные зазоры которого заполнены водой, наблюдается эффективное вытеснение воды при контакте с гидрофобной средой. Можно полагать, что

гидрофобный и гидрофильный кремнеземы в водной среде обладают близкими тиксотропными свойствами, однако добавки жидких гидрофобных веществ в несколько раз уменьшают энергию взаимодействия гидрофобных частиц с водой, в то время как для частиц гидрофильного кремнезема эффект не превышает 25 %.

**Смесь 1/1 гидрофобного и гидрофильного кремнеземов.** На рис. 4 приведена ТЭМ микрофотография смеси сухих порошков гидрофильного кремнезема А-300 и гидрофобного АМ-1. Частицы обоих кремнеземов близки по своим геометрическим параметрам и поэтому не различаются визуально. Наблюдаются первичные частицы кремнеземов, размер которых составляет 10–15 нм. Они формируют пространственную сетку агрегатов и агломератов. На фотографии видны мезопоры, образующиеся в межчастичных зазорах. В водной среде эти поры заполняются водой, которая взаимодействует с поверхностью как гидрофобных, так и гидрофильных частиц.

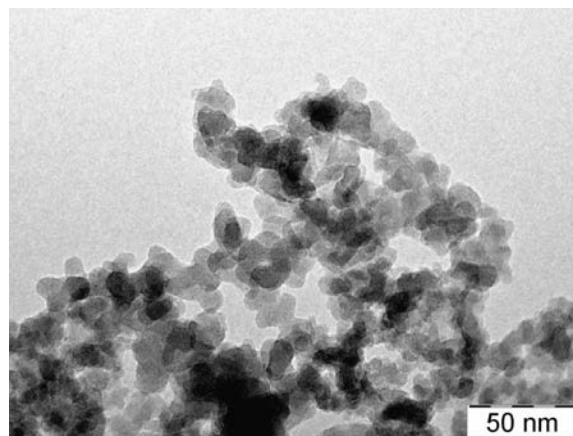


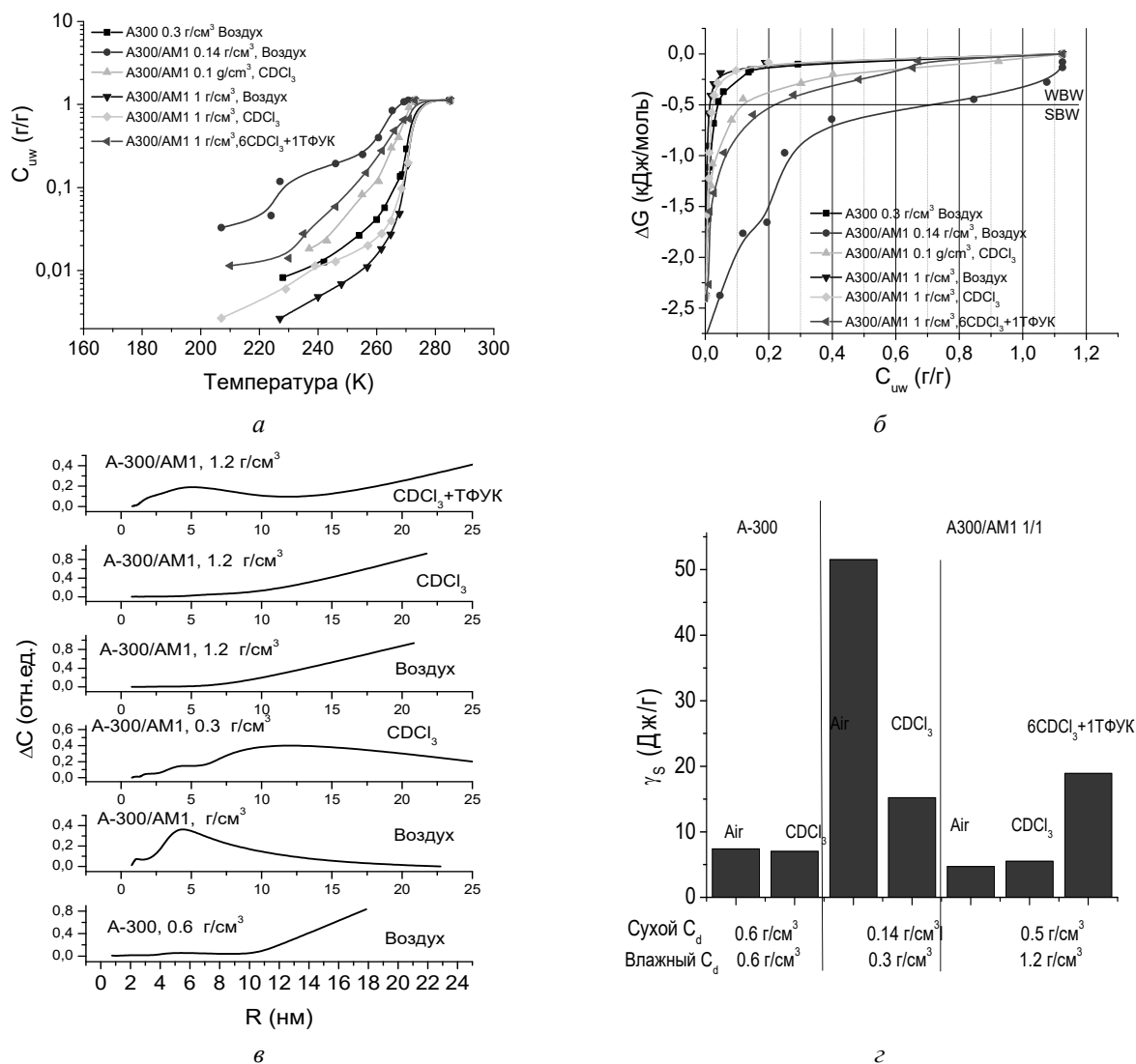
Рис. 4. ТЭМ микрофотографии смеси сухих порошков кремнеземов А-300 и АМ1

На рис. 5 для смеси 1/1 А-300/АМ1 представлены результаты исследования взаимодействия композита с водой для образцов, различающихся по степени гидроуплотнения и присутствия жидкой гидрофобной добавки ( $CDCl_3$ ). Незамораживающая вода наблюдается в широком температурном интервале, вплоть до 210 К (рис. 5 а). При этом для значительной части воды свободная энергия Гиббса понижена

больше, чем на 0.5 кДж/моль, т.е. она является сильносвязанной (рис. 5 б). В соответствии с приведенными результатами в исходном кремнеземе, содержащем 1.125 г/г адсорбированной воды, энергия взаимодействия с водой составляет 7.4 Дж/г. Водные структуры в межчастичных зазорах представлены кластерами с радиусом 2 и 5 нм, а также широким спектром водных доменов при  $R > 10$  нм (рис. 5 в). Включение

в межчастичные зазоры кремнезема частиц метилкремнезема приводит к коренному изменению его способности связывать воду. Можно было ожидать, что гидрофобные частицы, связываясь в процессе приготовления композита ван-дер-ваальсовыми связями с частицами гидрофильного кремнезема, будут уменьшать его способность адсорбировать воду. Однако оказалось, что это не так. Межфазная энергия взаимодействия с водой в композите 1/1

A-300/AM1 составляет 51.5 Дж/г, что в 7 раз больше, чем в исходном кремнеземе (рис. 5 з). При этом вода преимущественно находится в виде кластеров при  $R = 4$  нм (рис. 5 в). Вероятно, частицы AM1 в окружении частиц A-300 препятствуют формированию больших водных доменов и термодинамически более выгодным является существование гетерогенной композитной системы, в которой вода находится в виде малых нанокластеров.



**Рис. 5.** Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), рассчитанные на их основе зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б), распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды (в) и диаграмма изменения межфазной энергии в смесях 1/1 A-300/AM1-300 с разной насыпной плотностью при варьировании среды (з)



Однако, если систему подвергнуть механической нагрузке, то в ней происходит такое перераспределение компонентов, при котором межфазная энергия уменьшается до 4.7 Дж/г (рис. 5 з). Доля больших водных доменов резко возрастает (рис. 5 в), а композит, первоначально присутствующий в виде порошка, превращается в компактную твердую массу. Вероятно, под воздействием механической нагрузки в композите формируются гидрофильные области, состоящие преимущественно из частиц кремнезема А-300, окруженные слоем гидрофобных частиц с малым содержанием воды. Отсутствие воздуха во внутреннем пространстве уплотненного композита подтверждается тем, что его частицы тяжелее воды и легко могут быть помещены в водную среду. При этом они не диспергируются, а находятся в виде компактных образований.

Не подвергавшийся механическим нагрузкам композит хорошо смачивается гидрофобными органическими растворителями, в частности хлороформом. В хлороформе он образует стабильную суспензию, которая не оседает в течение часа.

Среда хлороформа сильно влияет на связывание воды. Межфазная энергия воды уменьшается с 51.5 до 15.2 Дж/г. Аналогичный эффект наблюдался ранее для многих гетерогенных систем [9–12]. Он связан с тем, что пирогенные кремнеземы имеют бифильную природу – хорошо смачиваются как водой, так и неполярными веществами. При этом, проникая в межчастичные зазоры, хлороформ способен частично замещать воду и способствует ее переходу в межчастичные зазоры большего размера, где формируются водные домены большего радиуса (рис. 5 в).

В компактном композите, состоящем из двух типов кремнезема и воды, эффект смачивания поверхности хлороформом не проявляется (рис. 5 з). В присутствии хлороформа межфазная энергия несколько возрастает от 4.7 до 5.5 Дж/г. По видимому, в случае плотных образцов хлороформ не может легко диффундировать в полностью заполненные водой межчастичные зазоры. Либо этот процесс требует длительного времени, значительно большего, чем в случае проведенного эксперимента (1 час).

**Таблица 2.** Характеристики слоев незамерзающей воды в образцах, приготовленных на основе смеси 1:1 гидрофобного и гидрофильного кремнезема, в различных средах

Образец	Среда	$C_{uw}^S$ (г/г)	$C_{uw}^W$ (г/г)	$\Delta G^S$ (кДж/моль)
А-300 0.3 г/см <sup>3</sup> + 1.125 г/г Н <sub>2</sub> О	воздух	0.04	1.121	-2.4
	СDCl <sub>3</sub>	0.04	1.121	-2.4
(А300+АМ1) 0.14 г/см <sup>3</sup> + 1.225 г/г Н <sub>2</sub> О	воздух	0.7	0.425	-2.8
	СDCl <sub>3</sub>	0.125	1.0	-1.7
(А300+АМ1) 1.0 г/см <sup>3</sup> + 1.225 г/г Н <sub>2</sub> О	воздух	0.02	1.005	-2.4
	СDCl <sub>3</sub>	0.03	0.995	-2.4
	6 СDCl <sub>3</sub> +1ТFAА	0.22	0.925	-2.4

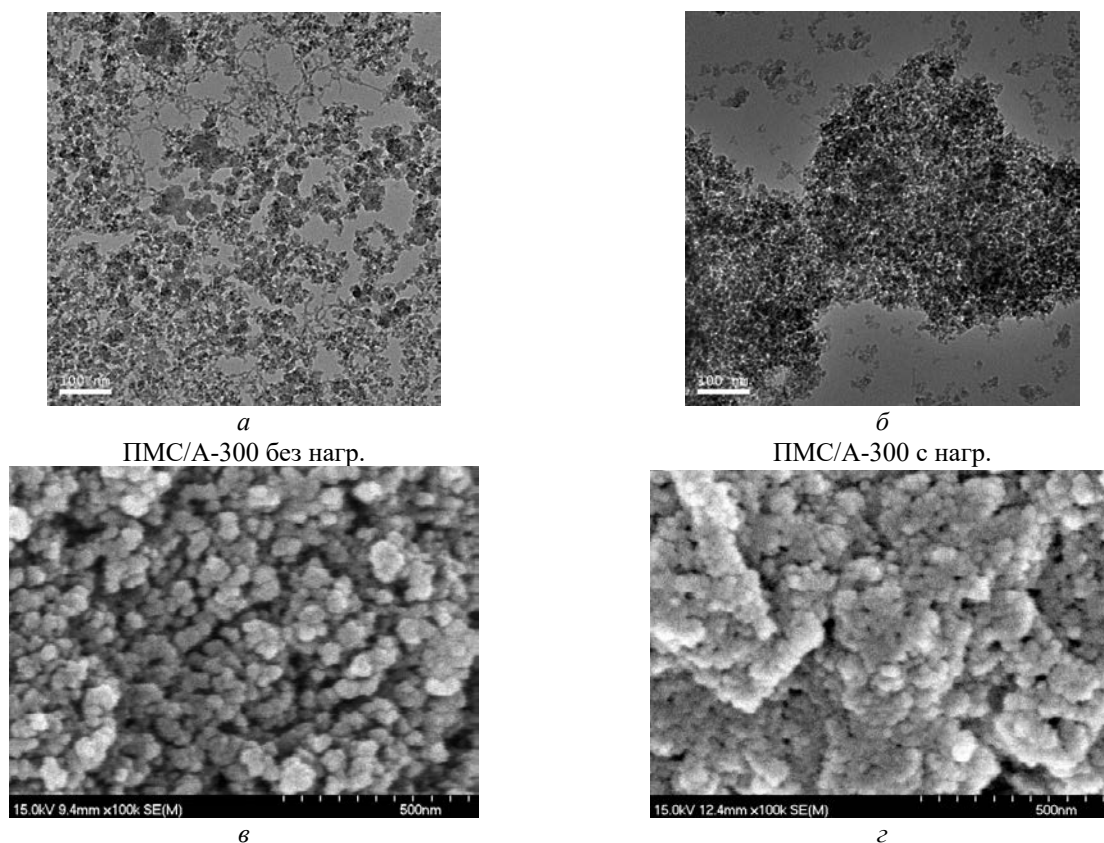
Добавление к хлороформу ТФУК сопровождается ее быстрой диффузией в композитную систему. При этом радиус кластеров адсорбированной воды уменьшается ввиду того, что кристаллизация воды при замораживании происходит из концентрированного раствора кислоты. Тем не менее, как видно из диаграмм (рис. 5 з) даже в присутствии кислоты, межфазная энергия воды остается существенно меньше, чем в случае не подвергавшегося механической нагрузке композита А-300/АМ1.

Формирование композита 1/1 А-300/АМ1-300 позволяет в семь раз повысить энергию связывания воды, которое происходит за счет преимущественного формирования в композитной системе мелких кластеров адсорбированной воды. Однако после относительно небольшой механической нагрузки, этот композит трансформируется в компактный материал, в котором обе кремнеземные компоненты смочены водой, выполняющей роль дисперсионной среды. При этом энергия связывания воды уменьшается в десять раз и становится

меньшей, чем для исходного кремнезема А-300. Под влиянием гидрофобной среды, энергия связывания воды в исходной композитной системе А-300/АМ1-300 уменьшается втрое. Для компактной системы этот эффект не наблюдается. Указанные особенности влияния гидрофобной составляющей композита и жидкой гидрофобной среды позволят создать тиксотропные системы с регулируемым в нужных пределах тиксотропными свойствами, которые можно использовать для управления фазовым состоянием объектов.

**Гидратация и свойства композитной системы 1/1 ПМС/А-300.** На рис. 6 приведены микрофотографии ТЭМ (а, б) и СЭМ (в, г) композитных систем 1/1 ПМС/А-300. Для приготовления композитной системы

ПМС/А-300 брались равные по массе количества сухих ингредиентов, которые тщательно растирались в фарфоровой ступке. Увлажнение образца проводили путем добавления к композиту ПМС/А-300 равного по массе количества дистиллированной воды. Образец перемешивали путем растирания с небольшой механической нагрузкой, при этом насыпная плотность композита составляла  $C_d = 500 \text{ мг/см}^3$ . Часть его отбирали для ЯМР исследований, а оставшуюся часть подвергали дальнейшему перемешиванию растиранием, причем использовали сильное давление пестика на композитный материал, в результате чего насыпная плотность увеличивалась до  $\rho_b = 0.6 \text{ г/см}^3$ .



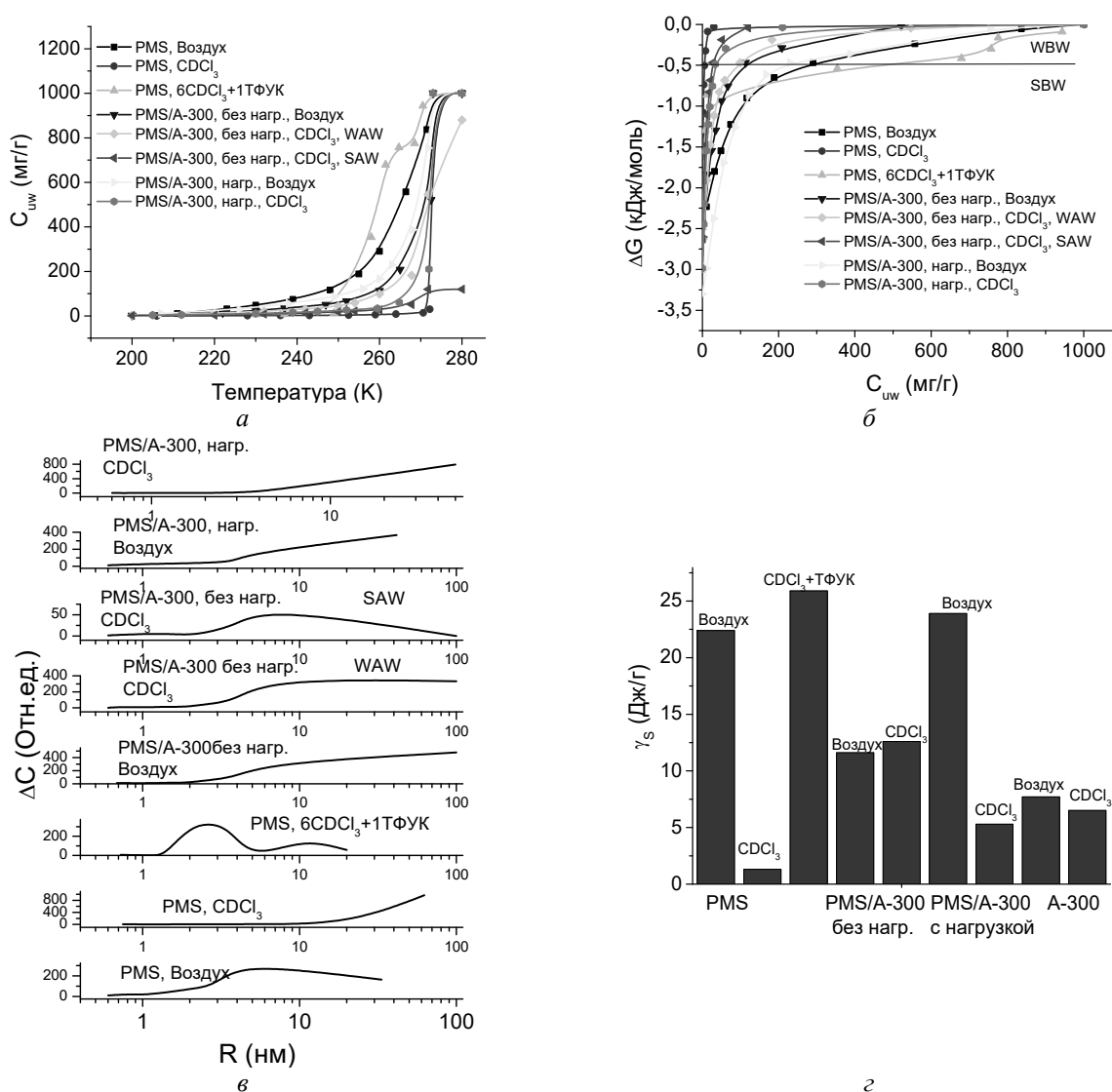
**Рис. 6.** ТЭМ (а, б) и СЭМ (в, г) электронные микрофотографии композитной системы ПМС/А-300 (1/1) – приготовленных в условиях низкой (а, в) и высокой (б, г) механических нагрузок

В отличие от смеси порошков гидрофобного и гидрофильного кремнезёмов (рис. 3), на ТЭМ микрофотографиях хорошо различимы полиметилсилоксановая и кремнезёмная компоненты композитной

системы. Частицы кремнезёма заметно больше, чем полимерные частицы ПМС. Большая механическая нагрузка приводит к формированию более плотных композитных систем (рис. 6 б).

На рис. 7 а приведены температурные зависимости концентрации незамерзающей воды во всех изученных системах, в том числе и чистых ПМС, описанных в предыдущем параграфе, а на рис. 7 б – рассчитанные на их основе зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды. Характеристики слоев связанной воды – концентрация сильно- и слабосвязанной воды ( $C_{uw}^S$  и  $C_{uw}^W$ , соответственно), максимальное понижение свободной энергии Гиббса в слое сильносвязанной воды ( $\Delta G^S$ ) и величины межфазной энергии, ( $\gamma_s$ ), суммированы в табл. 3. При этом, как обычно,

слабосвязанной считали ту часть межфазной воды, для которой величина понижения свободной энергии Гиббса  $\Delta G < -0.5$  кДж/моль (рис. 7 б). Поскольку межфазная энергия определяет суммарное взаимодействие воды с поверхностью адсорбентов, в условиях одинаковой гидратированности систем, для наглядного сопоставления влияния состава, пробоподготовки и используемой среды, на рис. 7 в, г представлены распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды и диаграмма изменения величины  $\gamma_s$ . На диаграмме также приведены значения  $\gamma_s$  для используемого кремнезема А-300.



**Рис. 7.** Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), рассчитанные на их основе зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б), распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды (в) и диаграмма изменения межфазной энергии (г) для композита ПМС/А-300, его составляющих, среды и механических нагрузок

**Таблица 3.** Характеристики слоев воды в гидратированных ПМС и композитных системах ПМС/А-300, содержащих 1000 мг/г воды

Система	$C_d/\text{Среда}$ мг/см <sup>3</sup>	$-\Delta G^S$ , кДж/моль	$C_{iw}^S$ , мг/г	$C_{iw}^W$ , мг/г	$\gamma_s$ , Дж/г
ПМС	500/воздух	-2.5	280	720	22.4
	500/ $\text{CDCl}_3$	-2.5	10	990	1.3
	500/ $\text{CDCl}_3$ +TFAA	-2.5	475	525	25.9
ПМС/А-300	500/воздух	-3.0	115	885	11.6
	500/ $\text{CDCl}_3$	-3.0	95+25	795+95	12.6
	1/1	-3.3	225	775	23.9
	600/ $\text{CDCl}_3$	-3.0	30	970	5.3

Из данных табл. 3 и рис. 7 *г* следует, что для гидратированного ПМС, в воздушной среде, количество сильносвязанной воды и величина межфазной энергии значительно больше, чем в среде  $\text{CDCl}_3$ , т.е. хлороформ способен вытеснить значительную часть воды из пор ПМС. Аналогичная закономерность наблюдается и для образца ПМС/А-300, после сильной механической нагрузки, в котором вода находится преимущественно в сильноассоциированном состоянии (рис. 7 *в, г*). Для образца ПМС/А-300 без нагрузки наблюдается обратная ситуация – среда хлороформа увеличивает энергию связывания воды (табл. 3 и рис. 7 *г*). Величина межфазной энергии воды в порах гидрофобного ПМС оказалась втрое большей, чем для гидрофильного кремнезема А-300.

Сопоставляя значения межфазных энергий (рис. 7 *г*) с распределениями по радиусам кластеров адсорбированной воды (рис. 7 *в*) можно заключить, что для гидратированного ПМС в воздушной среде значительная часть воды находится в виде кластеров с  $R = 2\text{--}12$  нм. Уменьшение в среде хлороформа межфазной энергии от 22.4 до 1.3 Дж/г обусловлено стабилизацией кластеров с  $R > 11$  нм. Добавление к среде  $\text{CDCl}_3$  сильной кислоты приводит к появлению в поверхностном слое частиц ПМС гидратированных молекул кислоты, что приводит к понижению температуры замерзания межфазной воды и росту межфазной энергии за счет энергии сольватации воды. При этом на распределении по радиусам кластеров адсорбированной воды наблюдаются два максимума при  $R = 2.5$  и 10.5 нм (рис. 7 *в*).

При переходе от гидратированного ПМС к композиту ПМС/А-300, приготовленному

без высоких механических нагрузок, межфазная энергия уменьшается вдвое – от 22.4 до 11.6 Дж/г (рис. 7 *г*, табл. 3). Это обусловлено ростом вклада от кластеров воды с  $R > 20$  нм (рис. 7 *в*). После приложения к образцу нагрузки, величина  $\gamma_s$  вновь повышается до 23.9 Дж/г. Однако кривые распределения кластеров воды по радиусам изменяются слабо (рис. 7 *в*). Тогда рост межфазной энергии следует относить на счет изменения структуры межфазной воды – переходу воды из слабоассоциированного в сильноассоциированное состояние

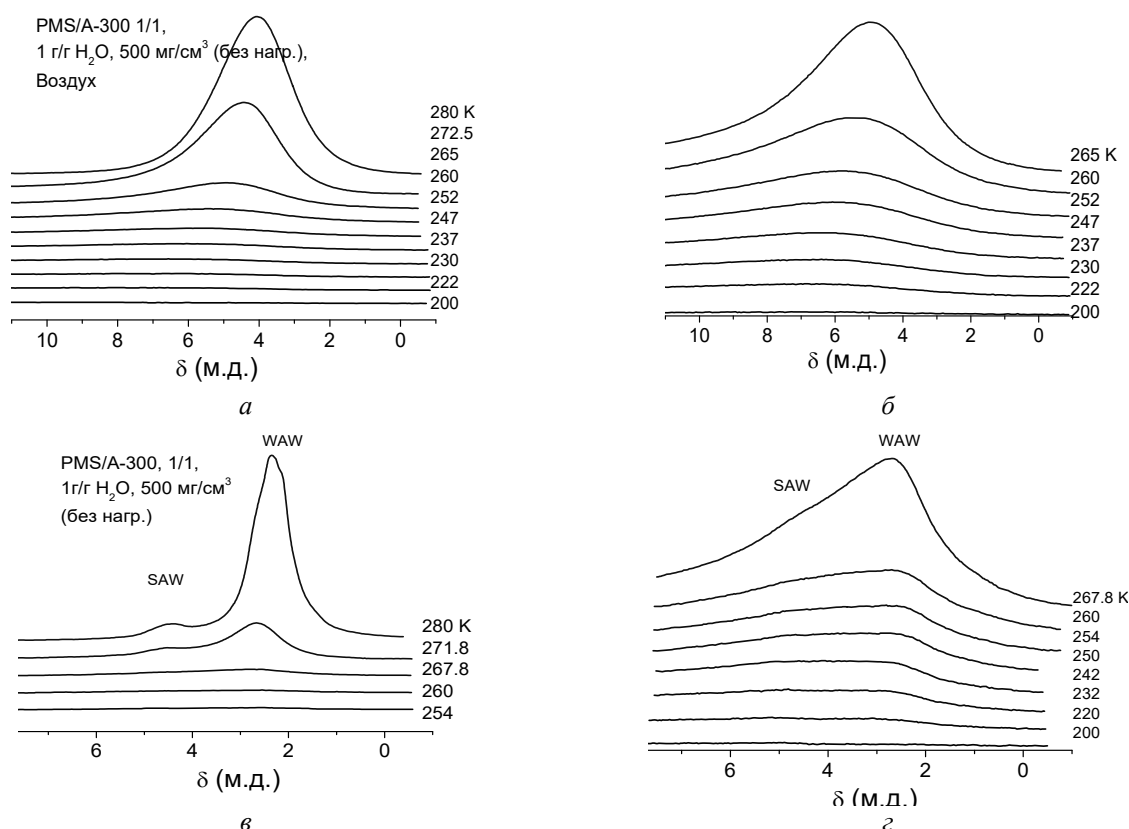
На рис. 8 показаны снятые при разных температурах спектры <sup>1</sup>H ЯМР воды в композитах ПМС/А-300 в воздушной среде и среде  $\text{CDCl}_3$ .

Из рисунка видно, что хлороформ стабилизирует слабоассоциированную форму воды, которая, вероятно, ответственна за большую величину межфазной энергии. Этот эффект наблюдается только для образца, приготовленного в условиях слабой механической нагрузки. После механоактивации образца большая часть воды трансформируется в сильноассоциированную но с частично разрушенной сеткой водородных связей, о чем свидетельствует величина химического сдвига, которая не превышает 4 м.д. (рис. 9).

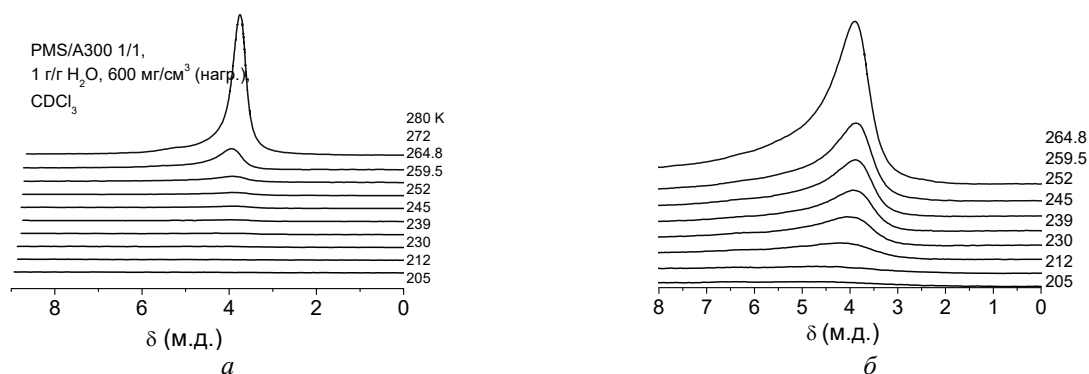
Совокупность полученных экспериментальных результатов можно объяснить тем, что в условиях высокой гидратированности поверхности межфазная энергия воды в межчастичных зазорах высокодисперсных адсорбентов определяется морфологией межчастичного пространства и влиянием поверхности на формирование упорядоченной сетки водородных связей воды в адсорбционном слое. Поскольку

твердый ПМС имеет большую поверхность по сравнению с нанокремнеземом А-300, вода, заполняющая межчастичные зазоры ПМС, находится в виде кластеров относительно меньшего радиуса, чем в А-300. При этом гидрофильность (гидрофобность) материала не является определяющей для поверхностной энергии кластеров воды. С другой стороны, если сильно

гидратированные порошки ПМС и А-300 поместить в среду слабополярного  $\text{CDCl}_3$ , то последний легко диффундирует в межчастичные зазоры гидрофобного ПМС, вытесняя воду в поры большего радиуса и значительно труднее – в межчастичные зазоры гидрофильного А-300, что проявляется в сильной зависимости величины  $\gamma_s$  от среды для ПМС и слабой для А-300.



**Рис. 8.** Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды, адсорбированной на поверхности пористого композита 1/1 ПМС/А-300 после процедуры его гидроуплотнения в условиях слабых механических нагрузок на воздухе (а, б), в среде  $\text{CDCl}_3$  (в, г)



**Рис. 9.** Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды, адсорбированной на поверхности пористого композита 1/1 ПМС/А-300 после процедуры гидроуплотнения в условиях высоких механических нагрузок в среде  $\text{CDCl}_3$  (а, б)

**Микрокоагуляция как фактор, ответственный за тиксотропные свойства гетерогенных систем, содержащих гидрофильную и гидрофобную компоненты.** Одним из основных принципов формирования стабильных гетерофазных жидкостей является их стремление к минимуму свободной энергии [28–31]. В частности, несмешивающиеся жидкости (например, вода и масло) существуют в виде пространственно разделенных слоев, а их смешивание при обработке ультразвуком термодинамически невыгодно, поскольку сопровождается не уменьшением, а ростом свободной энергии. Поверхностно активные вещества (ПАВ), имеющие высокое сродство к обеим жидкостям, позволяют создать стабильную коллоидную систему, в которой несмешивающиеся фазы разделены тонким молекулярным слоем ПАВ. Рост свободной энергии, обусловленный диспергированием одной из жидкостей (формирование мицеллярной структуры), компенсируется ее уменьшением за счет молекулярных взаимодействий ПАВ с гидрофобной и гидрофильной составляющими гетерогенной системы [32].

В отличие от жидкостей, твердые частицы с разными гидрофобно-гидрофильными свойствами (в сухом состоянии) после механического перемешивания могут формировать практически однородную смесь, в которой оба типа частиц входят в состав общих агрегатов и взаимодействуют в них посредством сил Ван-дер-Ваальса. При этом разница в энергиях взаимодействия гидрофобных, гидрофильных и смешанных частиц невелика. Однако возможность совместного существования разнородных частиц в объеме может нарушаться при добавлении жидкой фазы (ПАВ, воды или гидрофобной жидкости) [29, 31]. Самопроизвольное разделение компонент в смесях порошков или вязких жидкостей (микрокоагуляция), вызванное броуновским движением, происходить не может или осуществляется очень медленно, тем не менее этот процесс может существенно ускоряться под влиянием механической нагрузки, прикладываемой к композитной системе в процессе ее перемешивания, особенно в присутствии ПАВ. Поскольку коагуляция уменьшает свободную энергию

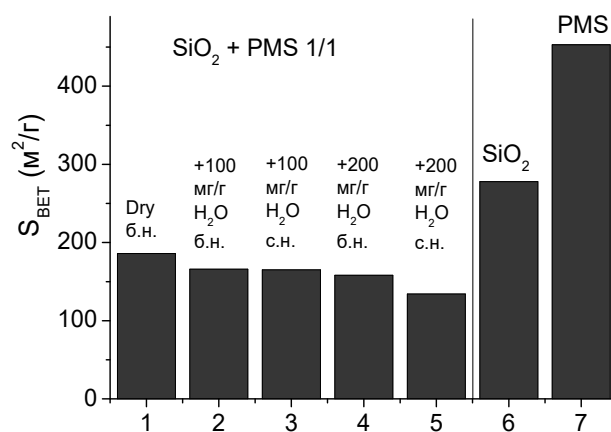
многокомпонентной системы, она должна приводить к повышению энергии связывания жидких компонентов с поверхностью дисперсных частиц.

Для приготовления композитной системы использовался гидроуплотненный кремнезем с насыпной плотностью  $0.3 \text{ г/см}^3$  и пористый полиметилсилоксан, полученный путем высушивания энтеросорбента «Энтеросгель». Компоненты композита смешивались в фарфоровой ступке и растирались в ней без значительных усилий (давление пестика на дно ступки не превышало  $2 \text{ кг/см}^2$ ). После сухого растирания в течении 5 мин формировалась однородная смесь гидрофильного (А-300) и гидрофобного (ПМС) материалов, которая использовалась как образец 1. Затем сухую смесь делили на две части и добавляли к ним  $100 \text{ мг/г}$  или  $200 \text{ мг/г}$  дистиллированной воды. Образцы перетирали в ступке без больших физических усилий и получали образцы 2 и 4, соответственно. Половину каждого композита отбирали и использовали для последующих измерений, а оставшиеся порошки перетирали в ступке, прикладывая значительные физические усилия, получали образцы 3 и 5, соответственно. В качестве контрольных образцов использовали сухие порошки уплотненного кремнезема и ПМС – образцы 6 и 7, соответственно. На всех материалах проводили измерения низкотемпературных изотерм адсорбции азота, используя ASAP 2460. На рис. 10 приведена диаграмма изменения удельной поверхности исследуемых материалов, полученная на основе изотерм.

В соответствии с данными рис. 2, формирование композитных систем сопровождается уменьшением доступной для адсорбции азота удельной поверхности. Это свидетельствует о тесном сближении гидрофобных и гидрофильных компонентов на расстояние, меньшее размера молекул азота. Вероятно, основным механизмом межчастичных взаимодействий в композите являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия. При отсутствии взаимодействия между частицами ПМС и А-300 следовало ожидать, что удельная поверхность смеси будет составлять  $S_{\text{ВЕТ}} = 365 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако, даже в сухом композите, полученном без использования высоких механических

нагрузок, она составляет  $S_{\text{BET}} = 186 \text{ м}^2/\text{г}$ , т.е. формирование композита ПМС/А-300 является энергетически выгодным процессом. Использование добавок воды и механических нагрузок еще в большей степени уменьшает удельную поверхность композитной системы,

причем минимальные значения  $S_{\text{BET}} = 134 \text{ м}^2/\text{г}$  фиксируются для композита, полученного в условиях высоких механических нагрузок и добавки  $200 \text{ мг/г H}_2\text{O}$  (образец 5).



**Рис. 10.** Диаграмма изменения удельной поверхности композитной системы А-300/ПМС 1/1 в зависимости от содержания воды и механической нагрузки

Для выявления возможности формирования в композите ПМС/А-300 под влиянием добавленной воды и механических нагрузок гетерогенной системы, состоящей из близко расположенных гидрофобных и гидрофильных областей для образцов 1–7 были проведены ТЭМ исследования (рис. 11). В образце 1 (сухой композит) разнородные частицы образуют композит, в котором частицы кремнезема в полиметилсилоксановой матрице вполне различимы (рис. 11 а). В процессе перетира образца происходит достаточно однородное распределение частиц. Дальнейшее перетирание образца 1 с небольшим количеством ( $C_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ мг/г}$ ) воды сохраняет однородное распределение частиц А-300 в ПМС (рис. 11 б), т.е. гидратированные частицы  $\text{SiO}_2$  находятся внутри гидрофобной матрицы ПМС. Размер таких гидрофильных глобул составляет 10–20 нм, что близко к размерам первичных частиц нанокремнезема А-300. Повышение механической нагрузки без изменения количества воды в образце (рис. 11 в, образец 3) не приводит к полной гомогенизации композитной системы. Однако, для образцов, полученных при  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \text{ мг/г}$ , гетерогенные наноструктуры в композите не регистрируются (образцы 4, 5,

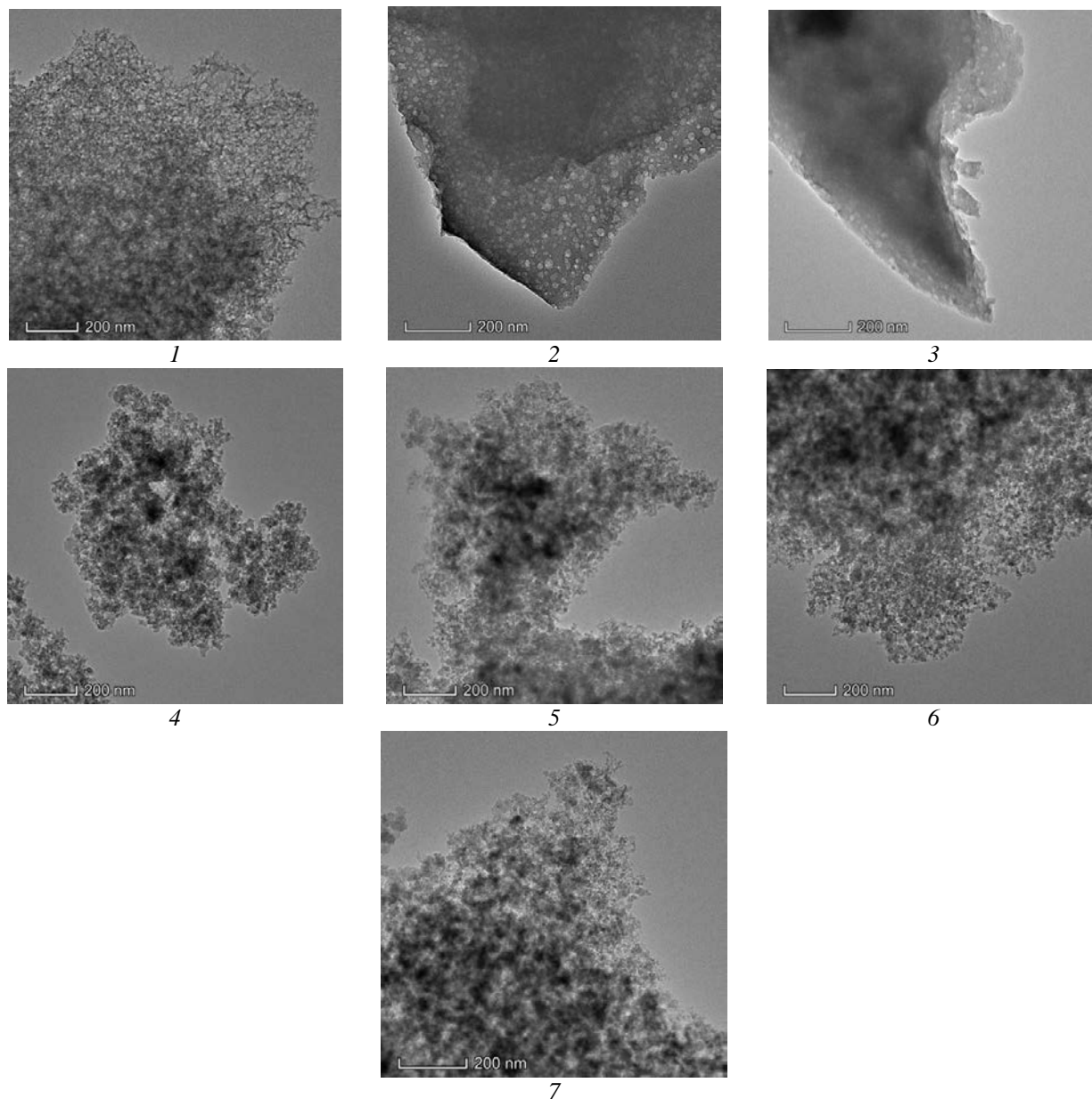
рис. 11 з, д), как и в образцах исходных А-300 и ПМС (образцы 6, 7, рис. 11 е, ж).

Следует отметить, что получение ТЭМ микрофотографий сопряжено со значительными внешними воздействиями на исследуемый образец. Их получают в условиях вакуума, когда вода, присутствовавшая в образце перед измерениями, испаряется. При этом возможно частичное переструктурирование образца за счет удаления из него воды, принимающей участие в образовании гетерогенных структур. В частности, наблюдаемые в образцах 2 и 3 области микроаглоуляции могут быть иного размера, чем до вакуумирования образцов. С другой стороны, полное их отсутствие в образцах 4 и 5 не обязательно является свидетельством отсутствия эффекта микроаглоуляции для этих образцов во влажном состоянии.

Таким образом, совокупность полученных в этом и предыдущих разделах экспериментальных результатов можно объяснить тем, что в условиях высокой гидратированности поверхности межфазная энергия воды, определяющая тиксотропные свойства концентрированных суспензий, обусловлена в первую очередь морфологией межчастичного пространства, в частности

эффектом микрокоагуляции и влиянием поверхности на формирование упорядоченной сетки водородных связей воды в адсорбционном слое. Поскольку твердый ПМС имеет большую поверхность

по сравнению с нанокремнеземом А-300, вода, заполняющая межчастичные зазоры ПМС, находится в виде кластеров относительно меньшего радиуса, чем в А-300.



**Рис. 11.** ТЭМ микрофотографии образцов 1–7, приготовленных на основании смеси 1/1 ПМС/А-300 в условиях разной гидратированности и механических нагрузок

При этом гидрофильность (гидрофобность) материала не является определяющей для поверхностной энергии кластеров воды. С другой стороны, если сильно гидратированные порошки ПМС и А-300

поместить в гидрофобную среду слабополярного  $CDCl_3$ , то последний легко диффундирует в межчастичные зазоры гидрофобного ПМС, вытесняя воду в поры большего радиуса и значительно труднее – в



межчастичные зазоры гидрофильного А-300, что проявляется в сильной зависимости величины  $\gamma_s$  от среды для ПМС и слабой – для А-300. Чем сильнее добавки жидкого гидрофобного агента уменьшают величину межфазной энергии, тем в большей степени уменьшаются тиксотропные свойства композита.

*Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» по Договору № 19-19.*

## **Керування тиксотропними властивостями водної суспензії, що містить гідрофільні та гідрофобні компоненти**

**Т.В. Крупська, В.М. Гунько, І.С. Процак, М.Т. Каргель, В.В. Туров**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, krupska@ukr.net*

*Метою роботи був пошук колоїдних систем, в яких максимально проявляються ефекти взаємодії води з поверхнею твердої фази і мікрокоагуляція, а також розробка способів регулювання тиксотропних властивостей за рахунок включення до водної колоїдної системи твердих і рідких гідрофобних речовин. Методами низькотемпературної  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії та електронної мікроскопії вивчено стан води, визначено її термодинамічні параметри, зокрема, величини міжфазної енергії для концентрованих колоїдних систем, створених на основі гідратованих сумішей гідрофобних речовин (поліметилсилоксан та метилкремнезем) і високодисперсного пірогенного кремнезему марки А-300. Встановлено, що в умовах високої гідратованості поверхні міжфазна енергія води, яка визначає тиксотропні властивості концентрованих суспензій, обумовлена в першу чергу будовою міжчастинкового простору, зокрема ефектом нанокоагуляції та впливом поверхні на формування впорядкованої сітки водневих зв'язків води в адсорбованому шарі. Для сумішей 1/1 кремнеземів А-300 і АМІ міжфазна енергія взаємодії з водою виявилася майже в 10 разів вище, ніж для вихідних кремнеземів, проте візуально ефект мікрокоагуляції проявляється погано через близьку форму частинок оксидів, які використовували. Аналогічні ефекти росту міжфазної енергії проявляються і для сумішей А-300+ПМС. Для цієї суміші електронною мікроскопією виявлено також ефект мікрокоагуляції, величина якого максимальна для композитної системи, приготованої без використання великих механічних навантажень. Оскільки твердий ПМС має велику поверхню порівнянно з нанокремнеземом А-300, то вода, що заповнює міжчастинкові зазори ПМС, перебуває у вигляді кластерів меншого радіуса, ніж в А-300. При цьому гідрофільність (гідрофобність) матеріалу не є визначальною для поверхневої енергії кластерів води. З іншого боку, якщо сильно гідратовані порошки ПМС (або АМІ) і А-300 помістити в гідрофобне середовище слабкополярного  $\text{CDCl}_3$ , то останній легко дифундує в міжчастинкові зазори гідрофобного ПМС, витісняючи воду в пори більшого радіуса і значно важче - в міжчастинкові зазори гідрофільного А-300, що проявляється в значній залежності величини  $\gamma_s$  від середовища для ПМС і слабкій – для А-300. Чим сильніше добавки рідкого гідрофобного агента зменшують величину міжфазної енергії, тим більшою мірою зменшуються тиксотропні властивості композиту. Найбільш перспективним тиксотропним агентом можна вважати суміші гідрофобних і гідрофільних порошків, насипна густина яких не перевищує  $200 \text{ мг/см}^3$ , оскільки вони мають максимальну величину міжфазної енергії і в них проявляється ефект мікрокоагуляції.*

**Ключові слова:**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія, тиксотропія, поліметилсилоксан, метилкремнезем, мікрокоагуляція

## Control of thixotropic properties of aqueous suspensions of hydrophilic and hydrophobic components

T.V. Krupska, V.M. Gun'ko, I.S. Protsak, M.T. Kartel, V.V. Turov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, krupska@ukr.net

The aim of this work was to search the colloidal systems characterized by maximal effects of water interaction with a solid surface and micro-coagulation, as well development of control methods of thixotropic properties, by addition of solid and liquid hydrophobic compounds into the colloidal systems. Water state and its thermodynamic characteristics, namely the values of free interfacial energy for concentrated colloidal systems based on hydrated blends of hydrophobic compounds (polymethylsiloxane, PMS and methylated nanosilica AM1) and hydrophilic nanosilica A-300, were studied using low-temperature  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and electron microscopy. It was established that the free interfacial energy of water, determining the thixotropic properties of the concentrated suspensions under condition of great hydration, is firstly affected by the structure of inter-particulate space, especially by the nano-coagulation effects and influence of a surface on the formation of the hydrogen bonds network in the adsorption layer. For the blend with A-300 and AM1 (1:1 w/w), the free surface energy of interaction with water is nearly ten times greater than that for the initial silicas alone. However, the micro-coagulation effects are poorly visible in microscopic images because these oxides are composed of similar nanoparticles. Similar effects of enhancement of the free surface energy are observed for a blend with A-300 and PMS. For this blend, the micro-coagulation effect is observed in microscopic images. It is maximal for the blend prepared without strong mechanical loading. PMS has a twice greater surface area than that of A-300. Therefore, water filling voids in PMS aggregates forms clusters of smaller sizes than that bound in A-300. However, hydrophilicity or hydrophobicity is not a predominant factor determining the free surface energy of bound water. If strongly hydrated treated powders of PMS (or AM1) and A-300 are placed into a hydrophobic medium with weakly polar  $\text{CDCl}_3$  that this solvent could diffuse into hydrophobic component and displace water from narrow interparticle voids toward larger ones. However, this effect is much weaker for a hydrophilic component with A-300. These effects appear in a strong dependence of the  $\gamma_s$  value on the type of the dispersion medium for PMS and a weak dependence for A-300. The stronger the decreasing effects of a hydrophobic liquid onto the  $\gamma_s$  value, the stronger is diminution of the thixotropic properties on the composites. The blends of hydrophobic and hydrophilic powders with the bulk density  $< 0.2 \text{ g/cm}^3$  are most perspective thixotropic compositions since they demonstrate the maximal values of  $\gamma_s$  and a strong microcoagulation effect.

**Keywords:**  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, thixotropy, polymethylsiloxane, methylated nanosilica, micro-coagulation

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В.Н. Основы физики и химии полимеров. – Москва: Высшая школа, 1977. – 248 с.
2. Evdokimov I.N., Efimov Y.O., Losev A.P., Novikov M.A. Morphological Transformations of Native Petroleum Emulsions. I. Viscosity Studies // *Langmuir*. – 2003. – V.24, N 14. – P. 7124–7131.
3. Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В. Реология тиксотропных систем – Киев: Наукова думка, 1972. – 120 с.
4. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 39–62.
5. Ролдугин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 123–156.
6. Raghavan S.R., Khan S.A. Shear-Thickening Response of Fumed Silica Suspensions under Steady and Oscillatory Shear // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 185, N 1. – P. 57–67.
7. Morris G.E., Skinner W.A., Self P.G., Smart R.St.C. Surface chemistry and rheological behavior of titania pigment suspensions // *Colloids Surf. A.* – 1999. – V. 155, N 1. – P. 27–41.
8. Тарасевич Ю.И. Поверхностная энергия оксидов и силикатов // *Теорет. эксперим. хим.* – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 133–149.
9. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.

10. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. – New York: Taylor&Francis, 2013. – 1040 p.
11. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. Unusual Properties of Water at Hydrophilic/Hydrophobic Interfaces // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 118, N 1–3. – P. 125–172.
12. Туров В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. – Киев: Наукова думка, 2011. – 316 с.
13. Айлер Р. Химия кремнезема. Часть 2. – Москва: Мир, 1982. – 1127 с.
14. Legrand A.P. The surface properties of silicas. – New York: Wiley, 1998. – 470 p.
15. Basic characteristics of Aerosil. Technical Bulletin Pigments. N 11. Hanau: Degussa AG, 1997. – 80 p.
16. Чуйко А.А. Химия поверхности кремнезема. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – 1236 с.
17. Krupskaya T.V., Turov V.V., Barvinchenko V.N. et al. Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorption characteristics of nanosilica A-300 // Adsorpt. Sci. Technol. – 2017. – V. 36, N 1–2. – P. 300–310.
18. Пат. 105151 Україна, МПК B01J 2/10. Спосіб ущільнення нанокремнезему / Крупська Т.В., Туров В.В., Барвінченко В.М. та ін. – Опубл. 10.03.2016.
19. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V. et al. Effect of water content on the characteristics of Hydro-compacted nanosilica // Appl. Surf. Sci. – 2018. – V. 459. – P. 171–178.
20. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M. et al. Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica // Langmuir. – 2018. – V. 34, N 40. – P.12145–12153.
21. Слинякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение. – Киев: Наукова думка, 1988. – 190 с.
22. Shevchenko Y.N., Dushanin B.M., Yashinina N.I. New silicon compounds – porous organosilicon matrices for technology and medicine // Silicon for chemistry industry. – Sandefjord; Norway. – 1996. – P. 114–166.
23. Патент РФ 2111979, МПК C08G77/02. Гидрогели метилкремневой кислоты как адсорбенты среднемолекулярных метаболитов и способ их получения / Шевченко Ю.Н., Душанин Б.М., Полянский А.В., Яшина Н.И. – Опубл. 27.05.1998.
24. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V. et al. Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions // J. Colloid Interface Sci. – 2019. – V.541. – P. 213–225.
25. Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L. Pore size distribution in mesoporous materials as studied by <sup>1</sup>H NMR // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – V.3, N 15. – P. 3203–3207.
26. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. – 2009. – V. 54, N 2. – P. 97–122.
27. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – Москва: Наука, 1978. – 495 с.
28. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Лебідь О.В. Колоїдна хімія. – Харьков: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2012. – 500 с.
29. Дерягин Б.Д. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) // Успехи химии. – 2007. – Т. 43, Вып. 3. – С. 675–721.
30. Муллер В.М. Теория обратимой коагуляции // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58, № 5. – С. 634–647.
31. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. – Ленинград: Химия, 1971. – 192 с.
32. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1982. – 400 с.

#### REFERENCES

1. Kuleznev V.N. *Fundamentals of physics and chemistry of polymers*. (Moscow: Visshaya shkola, 1977). [in Russian].
2. Evdokimov I.N., Efimov Y.O., Losev A.P., Novikov M.A. Morphological Transformations of Native Petroleum Emulsions. I. Viscosity Studies. *Langmuir*. 2003. **24**(14): 7124.
3. Ovchinnikov P.F., Kruglitsky N.N., Mikhailov N.V. *Rheology of thixotropic systems*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1972). [in Russian].
4. Uryev N.B. Physico-chemical dynamics of disperse systems. *Russ. Chem. Rev.* 2004. **73**(1): 39. [in Russian].
5. Roldugin V.I. Self-organization of nanoparticles on interfaces. *Russ. Chem. Rev.* 2004. **73**(2): 123. [in Russian].
6. Raghavan S.R., Khan S.A. Shear-Thickening Response of Fumed Silica Suspensions under Steady and Oscillatory Shear. *J. Colloid Interface Sci.* 1997. **185**(1): 57.
7. Morris G.E., Skinner W.A., Self P.G., Smart R.St.C. Surface chemistry and rheological behavior of titania pigment suspensions. *Colloids Surf. A*. 1999. **155**(1): 27.

8. Tarasevich Yu.I. Surface energy of oxides and silicates. *Theor. Exp. Chem.* 2006. **42**(3): 145.
9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Gorbik P.P. *Water at the interface*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2009). [in Russian].
10. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena*. (Boca Raton: CRC Press, 2013).
11. 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** (1–3): 125.
12. Turov V.V., Gun'ko V.M. *Clustered water and ways to use it*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2011). [in Russian].
13. Iler R.K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. (Wiley-Interscience, 1979).
14. Legrand A.P. *The surface properties of silicas*. (New York: Wiley, 1998).
15. Basic characteristics of Aerosil. Technical Bulletin Pigments. N 11. (Hanau: Degussa AG, 1997).
16. Chuiko A.A. *Silica chemistry*. (Kyiv: UkrINTEI, 2001). [in Russian].
17. Krupskaya T.V., Turov V.V., Barvinchenko V.N., Filatova K.O., Suvorova L.A., Iraci G., Kartel M.T. Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorption characteristics of nanosilica A-300. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2017. **36**(1–2): 300.  
DOI: 10.1177/0263617417691768.
18. Patent UA 105151. Krupskaya T.V., Turov V.V., Barvinchenko V.M., Filatova K.O., Suvorova L.A., Kartel M.T. Sposib ushchil'nennya nanokremnezemu. 2016. [in Ukrainian].
19. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V., Krupskaya T.V., Charnas B. Effect of water content on the characteristics of Hydro-compacted nanosilica. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **459**: 171.
20. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Krupskaya T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T., Charnas B. Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. *Langmuir*. 2018. **34**(40): 12145.
21. Slinyakova I.B., Denisova T.I. *Organosilicon adsorbents: production, properties, application*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1988). [in Russian].
22. Shevchenko Y.N., Dushanin B.M., Yashinina N.I. New silicon compounds — porous organosilicon matrices for technology and medicine. In: *Silicon for chemistry industry*. (Sandefjord; Norway, 1996).
23. Patent RF 2111979, C08G77/02. Shevchenko Yu.N., Dushanin B.M., Polyansky A.V., Yashina N.I. Hydrogels of methylsilicic acid as adsorbents of medium molecular metabolites and the method for their preparation. 1998.
24. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupskaya T.V., Protsak I.S., Borysenko M.V., Pakhlov E.M. Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 2019. **541**: 213.
25. Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L. Pore size distribution in mesoporous materials as studied by <sup>1</sup>H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. **3**(1): 3203.
26. Petrov O.V., Furó I. NMR cryoporometry: Principles, applications and potential. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2009. **54**(2): 97.
27. Glushko V.P. *Thermodynamic properties of individual substances*. (Moscow: Nauka, 1978). [in Russian].
28. Mchedlov-Petrosyan M.O., Lebid V.I., Glazkova O.M., Lebid O.V. *Colloid chemistry*. (Kharkov: V.N. Karazin KhNU, 2012). [in Russian].
29. Deryagin B.D. Stability of colloidal systems (theoretical aspect). *Russ. Chem. Rev.* 2007. **43**(3): 675. [in Russian].
30. Muller V.M. Theory of Reversible Coagulation. *Colloid J.* 1996. **58**(5): 634. [in Russian].
31. Efremov I.F. *Periodic colloidal structures*. (Leningrad: Chemistry, 1971). [in Russian].
32. Frolov Yu.G. *Colloid chemistry course. Surface phenomena and disperse systems*. (Moscow: Chemistry, 1988). [in Russian].

Получена 24.11.2019, принята 14.02.2020