УДК: 544.723 doi: 10.15407/Surface.2020.12.100

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТИЛСИЛОКСАНУ ТА КРЕМНЕЗЕМУ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Т.В. Крупська, В.М. Гунько, І.С. Процак, І.І. Геращенко, А.П. Головань, Н.Ю. Клименко, В.В. Туров, М.Т. Картель

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

Досліджено формування композитної системи на основі рівних кількостей гідрофобного, пористого поліметилсилоксану і гідрофільного нанокремнезему А-300. Показано, що при формуванні композитної системи питома поверхня матеріалу істотно знижується, що пов'язано з тісним контактом між гідрофобними та гідрофільними частинками. При додаванні до композитної системі води, в процесі гомогенізації в умовах дозованого механічного навантаження, проявляється ефект нанокоагуляції – формування нанорозмірних частинок гідратованого кремнезему всередині поліметилсилоксанової матриці, що реєструються на ТЕМ-мікрофотографіях. При вимірюванні величини міжфазної енергії ПМС і композиту ПМС/А-300 методом низькотемпературної 1Н ЯМР-спектроскопії, встановлено, що ефект нанокаоагуляції проявляється в зменшенні (в порівнянні з вихідним ПМС) енергії взаємодії води з поверхнею композиту, отриманого в умовах малих механічних навантажень, і його зростання при використанні високих механічних навантажень.

В процесі роботи вивчено зв'язування води в гетерогенних системах, що містять ПМС, пірогенний нанокремнезем (А-300), воду і поверхнево-активні речовини – декаметоксин (ДМТ). Композитні системи створювалися при використанні дозованих механічних навантажень. Показано, що при заповненні міжчастинкових зазорів ПМС способом гідроущільнення, міжфазна енергія води в міжчастинкових зазорах гідрофобного ПМС при однаковій гідратованості вдвічі перевершує міжфазну енергію води в гідрофільному кремнеземі А-300. Це пов'язано з меншими лінійними розмірами міжчастинкових зазорів в ПМС в порівнянні з А-300. У композитної системі, А-300/ПМС/ДМТ/H_2O спостерігаються неадитивності зростання енергії зв'язування води, які, ймовірно, обумовлені формуванням, під впливом механічного навантаження в присутності води, мікрогетерогенних ділянок, що складаються переважно з гідрофобної та гідрофільної компонент (мікрокоагуляція). Таким чином, за допомогою механічних навантажень можна керувати адсорбційними властивостями композитних систем і таким способом створювати нові матеріали, що мають унікальні адсорбційні властивості.

Ключові слова: гідрофільний кремнезем, поліметилсилоксан, композитні системи, низькотемпературна ЯМР-спектроскопія, сильно- і слабозв’язана вода, сильно- і слабоасоційована вода, механоактивація, гідратація, мікрокоагуляція

Вступ

Пірогений синтез нанорозмірних оксидів кремнію та інших металів використовується вже близько 50 років [1-3]. В основі синтезу лежать три хімічні реакції, які одночасно здійснюються в полум`ї водневого пальника:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

$$SiCl_4 + O_2 = SiO_2 + 2Cl_2 ;$$

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl.$$

Схема пірогеного синтезу представлена на рис. 1. Реагенти потрапляють до пальника, після чого при температурі до 1800°С утворюються досить нестабільні молекули SiO_2, які в реакторі взаємодіють між собою та з парами води, формуючи так звані проточастинки SiO_2, до складу яких можуть входити від декількох десятків до сотень атомів кремнію. Проточастинки зберігають високу реакційну здатність завдяки наявності на їх поверхні великої кількості гідроксильних груп, з допомогою яких вони формують агрегати між собою, та, укрупнюючись, утворюють первинні частинки, розмір яких може сягати 5-10 нм. Потім, потрапляють в коагулятор, при зниженні температури відбувається утворення міжчастинкових зв`язків – процес агрегування. Остаточне формування структури нанокремнезему відбувається при інтенсивному перемішуваннні та завершується утворенням агломератів мікронного розміру.

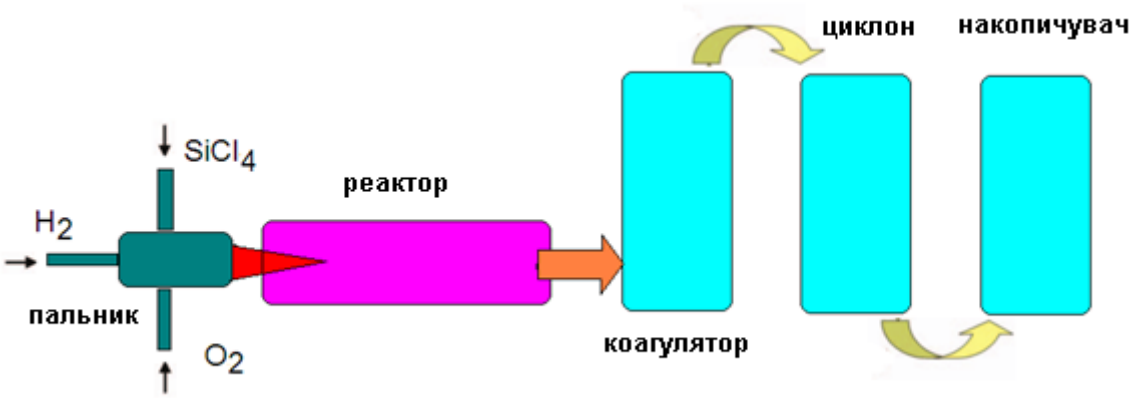


Рис. 1. Схема установки для проведення пірогеного синтезу дисперсного кремнезему

Типові ТЕМ мікрофотографії агломератів пірогеного кремнезему наведено на рис. 2, на яких добре видно первинні частинки кремнезему, які, збираючись в агрегати, формують пористу сітку.

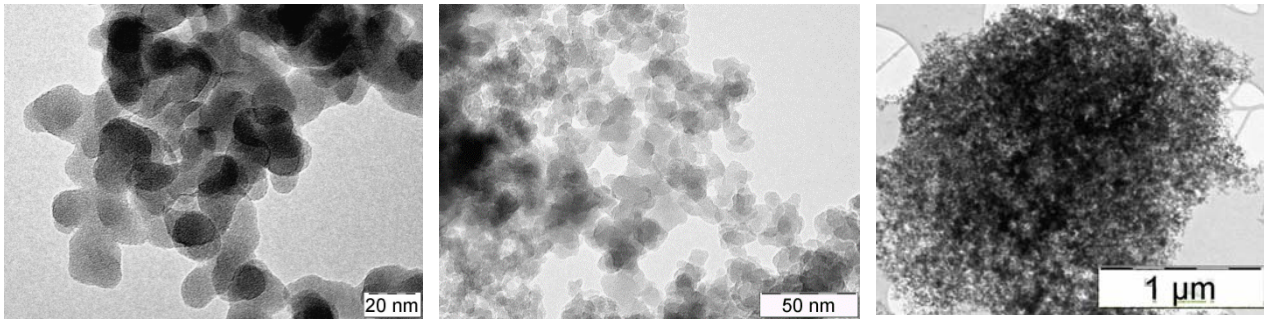


Рис. 2. ТЕМ мікрофотографії нанокремнезему А-300 при різній роздільній здатності

Поліметилсилоксанові адсорбенти – гідро- або ксерогелі метилкремнієвої кислоти, які синтезують з метилтрихлорсилану [4-6]. На першій стадії в реакції з водою утворюється непористий поліметилсилоксан, який потім розчиняють в розчині лугу (NaOH або KOH) та отримують метилсиліконат натрію (або калію).

$$CH_3SiCl_3 + H_2O \rightarrow (CH_3SiO_{3/2})_n + HCl$$
$$(CH_3SiO_{3/2})_n + Na(K)OH \rightarrow CH_3Si(OH)_2ONa(K)$$

При цьому утворюється метилсиліконат натрію (або калію), який після додавання необхідної кількості кислоти (HCl або H_2SO_4) перетворюється в гель метил кремнієвої кислоти. По мірі протікання реакції поліконденсації утворюються метастабільні пересиченні розчини поліметилсилоксану. В подальшому в розчині формуються дрібні глобули, які складають основу утворення просторово впорядкованої структури полімерного гелю. Цей гель відмивають водою від залишків кислоти та солі, після чого його можна використовувати в якості ентеросорбенту як в гелеподібному, так і висушеному станах [7].

При розведенні водою гелю метикремнієвої кислоти можуть бути виміряні розміри частинок. Такі вимірювання були виконані на ротаційному віскозиметрі Rheotest 2.1 (VEBMLW Prufgerate-Werk Medingen Sitz Ftreital, Germany) з циліндричною вимірювальною системою (рис. 3) та представлені в роботі [8].

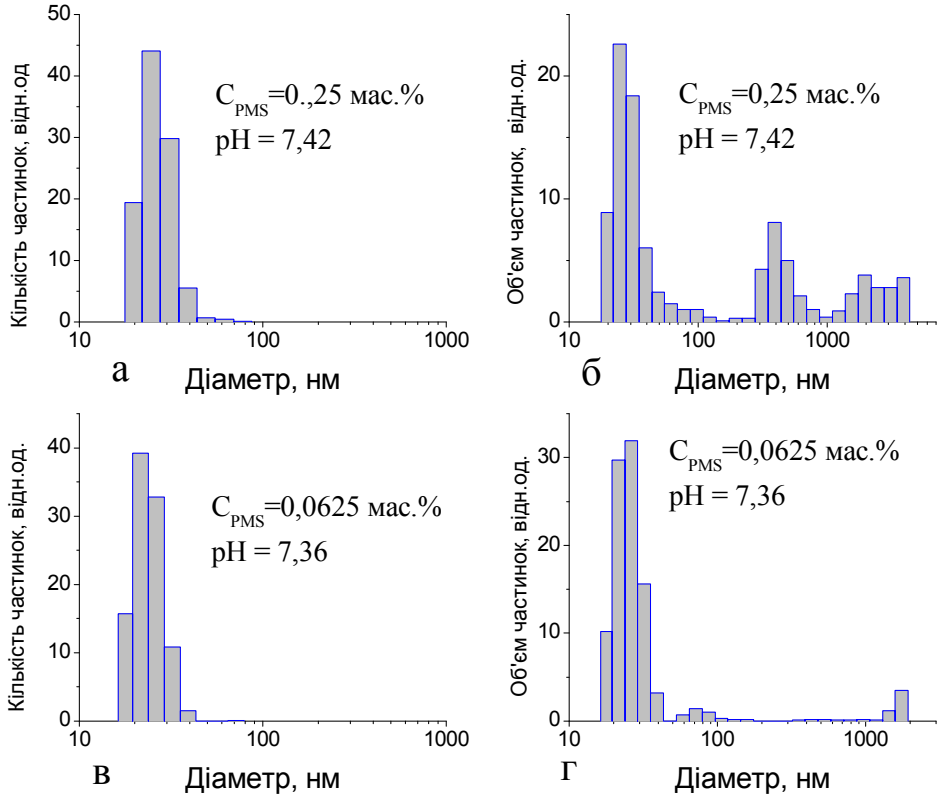
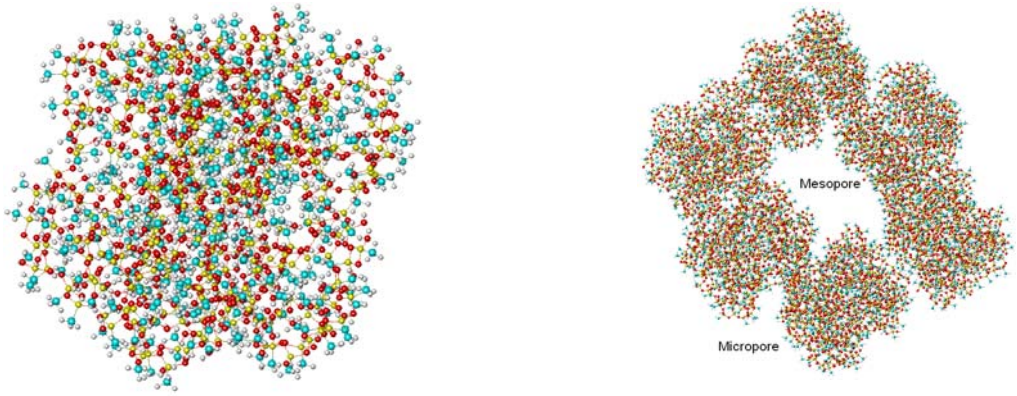


Рис. 3. Розподіл за розмірами частинок в розбавлених водних суспензіях ПМС при $C_{ПМС}$ 0,25 (а, б) та 0,0625 мас. %(в, г), показані по відношенню до кількості частинок (а, в) та об`єму частинок (б, г)

В суспензіях фіксується невеликий розмір частинок ПМС в діапазоні їх діаметрів 20-40 нм. Деяка кількість частинок більшого розміру може бути віднесена до агрегатів, які не зруйнувались під впливом ультразвукової обробки. Зі зменшенням концентрації суспензії, кількість крупних частинок зменшується. Проведено квантово-хімічне моделювання первинних частинок ПМС та їх агрегатів (рис. 4), де блакитним кольором показані атоми вуглецю, жовтим – атоми кремнію, червоним – кисню, а білим – водню. Первинні частинки являють собою компактні утворення, які практично не містять

мезопор. Пориста структура формується в результаті агрегування декількох первинних частинок. При цьому діаметр пор може складати декілька десятків нанометрів (рис. 4, б).



а б

Рис. 4. Модель первинної частинки ПМС (а) та агрегату первинних частинок (б)

Високодисперсний діоксид кремнію широко застосовується як ефективний адсорбент, дозволений до використання в медицині для детоксикації організму людей та тварин [9-11], структуроутворюючий наповнювач в ряді фармацевтичних препаратів [12] та харчової добавки для покращення технологічних властивостей деяких продуктів [13]. Створення нових типів функціоналізованих матеріалів, біомедичного призначення можна очікувати при розробці композитних систем, до складу яких одночасно входять гідрофільні та гідрофобні високодисперсні матеріали, а також органічні речовини різної хімічної природи, які надають їм наперед заданні властивості [14-17]. В складних гетерогених системах адсорбційні та технологічні характеристики композитів в значній мірі залежать від самоузгоджених процесів, які відбуваються при їх формуванні, тобто від утворення супрамолекулярних систем з мінімальною величиною термодинамічних потенціалів. Якщо в рідинах, завдяки інтенсивним молекулярним рухам, термодинамічна рівновага встановлюється самочинно (міцелярні колоїди), то в сумішах нанорозмірних твердих тіл з різними гідрофобно-гідрофільними властивостями для досягнення термодинамічної рівноваги можуть знадобитись зовнішні впливи, зокрема перемішування з механічним навантаженням. Шляхом використання гідрофобних добавок та дозованого механічного впливу на багатокомпонентну систему в присутності води, можуть бути розроблені нові шляхи управління властивостями композитних систем та процесами кластероутворення води або водних розчинів на їх поверхні.

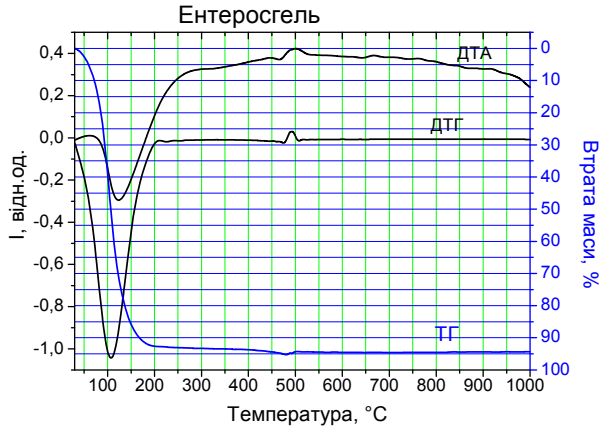
Перспективним гідрофобним високодисперсним матеріалом, дозволеним для використання в якості ентеросорбенту [18-19] є поліметилсилоксан. Ксерогелі ПМС являють собою макропористі адсорбенти, які можуть селективно зв`язувати білкові молекули з різною молекулярною масою [7,20]. При конструюванні гідрофобно-гідрофільних систем медичного призначення, ПМС може бути використано як модифікуючий агент, який підвищує спорідненість поверхні до гідрофобних токсинів та одночасно слугує структуроутворюючим агентом, який впливає на морфологію міжчастинкового простору.

Перехід у водне середовище гідрофобних адсорбентів може здійснюватись шляхом їх попереднього змочування органічними розчинниками (в подальшому видаляють шляхом декантації) [21] або гідроущільнення гідрофобного порошку спільно з водою, кількість якої повинна бути достатньою для заповнення міжчастинкових зазорів [14-17]. Вже перші експерименти по співставленню впливу на граничні шари води пірогеного кремнезему та його метильованого аналога (метилкремнезему) [21] показали, що

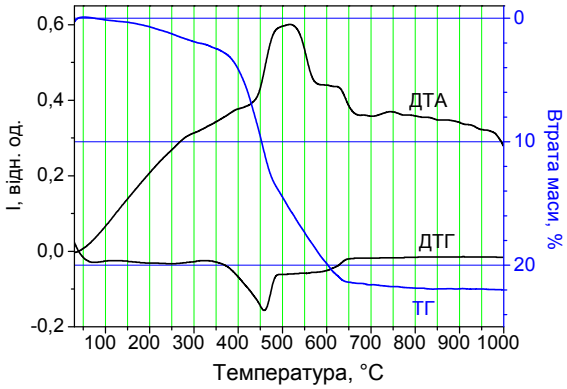
гідрофобізація поверхні може приводити до зростання величини міжфазної енергії води. Ці результати підтверджуються даними роботи [14], в якій описано простий спосіб переведення гідрофобних порошків у водне середовище шляхом їх перетирання з водою. Показано, що у вологих порошках гідрофобного та гідрофільного кремнеземів, які містять рівну за масою кількість води фіксуються близькі за величиною значення міжфазної енергії води.

Результати термогравіметричних досліджень вивчених зразків комерційного гелю метилкремнієвої кислоти («Ентеросгель», Креомафарм) наведені на рис. 5. Він представляє собою твердий гелеподібний продукт, який легко розколюється під впливом невеликих механічних навантажень. У відповідності з даними рис. 5, а, на кривій втрати маси (ТГ-крива) практично вся вода випаровується при $T < 200$ °С. Мінімум на ДТГ кривій відповідає температурі $T = 105$ °С, який відноситься до ендотермічного процесу випаровування адсорбованої води. Невеликий екзотермічний максимум на ДТА-кривій при $T = 500$ °С відповідає термодеструкції поверхневих метильних груп. Загальна втрата маси, обумовлена випаровуванням води, складає 94 %, що відповідає концентрації ПМС в гідрогелі $C_{ПМС} = 6$ мас. %.

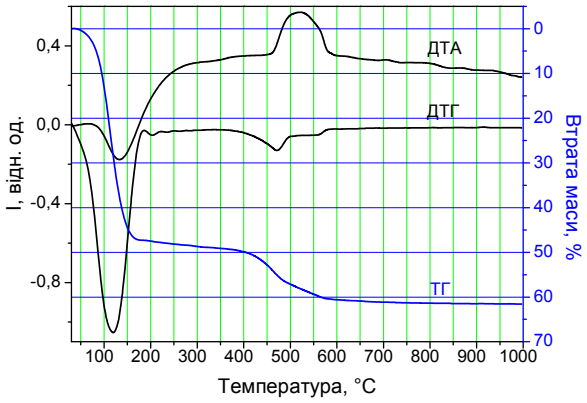
Термограми висушеного при кімнатній температурі гелю ПМС наведено на рис. 5, б. На ТГ-кривій фіксуються дві області зменшення маси – при $T < 400$ °С та $T < 600$ °С. Перший процес можна віднести на рахунок випаровування залишкової води, кількість якої не перевищує 5 мас. %, а другий – деструкції органічного покриву, який може супроводжуватись карбонізацією ($T < 500$ °С) та окисленням вуглецю ($T < 650$ °С). У випадку гідроущільненого ПМС, кількість випаруваної води складає біля 50 мас.% від маси сухого зразку (рис. 1.5 в).



а



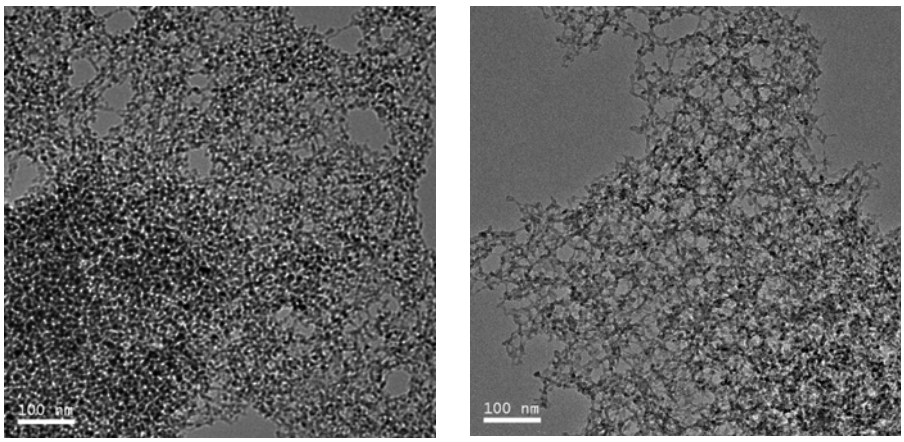
б



в

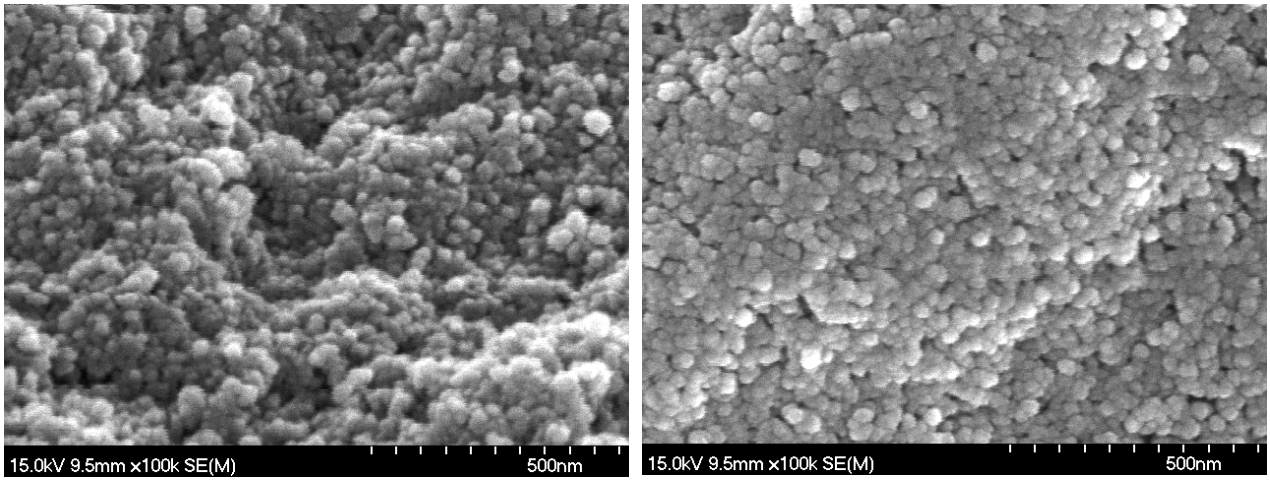
Рис. 5. Термограми вихідного гідрогелю метилкремнієвої кислоти (а), висушеного при кімнатній температурі (б) та гідроущільненого ПМС (в)

На рис. 6 та 7, відповідно, наведено ТЕМ та СЕМ електронні мікрофотографії гелю метилкремнієвої кислоти (висушеного в процесі вакуумування при пробопідготовці) (а), сухого ПМС (б). Як видно з наведених рисунків, ПМС представляє собою ланцюжки з`єднаних глобул, простір між якими формує пористу структуру. Вимірювання питомої поверхні сухого ПМС за низькотемпературними ізотермами адсорбції азоту показує, що вона досягає 450 $м^2/г$.



а б

Рис. 6. ТЕМ електроні мікрофотографії гелю метилкремнієвої кислоти (висушеного в процесі вакуумування) (а) та висушеного на повітрі ПМС без гідроущільнення (б)



а б

Рис. 7. СЕМ електроні мікрофотографії гелю метилкремнієвої кислоти (висушеного в процесі вакуумування) (а) та висушеного на повітрі ПМС без гідроущільнення (б)

Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР гідратованого зразку ПМС в різних середовищах наведені на рис. 8. В повітряному середовищі вода, адсорбована ПМС (після процедури гідроущільнення), проявляється в спектрах у вигляді одиночного сигналу, хімічний зсув якого, в залежності від температури, складає 4-6,5 м.ч. (рис. 8 а). Зі зниженням температури зменшення інтенсивності сигналу обумовлено частковим вимерзанням міжфазної води, а зсув його в область більших значень – зростанням внеску від впорядкованих водних структур, в яких кожна молекула приймає участь в формуванні чотирьох водневих зв`язків. Більша ширина сигналу адсорбованої води може бути пов`язана з присутністю декількох її сигналів, що перекриваються, та мають різні значення хімічного зсуву або малою рухливістю молекул води [22], які знаходяться в міжчастинкових зазорах поліметилсилоксанових ланцюгів.

Заміна повітря середовищем слабополярного органічного розчинника $CDCl_3$, (рис. 8 б, в) приводить до певного звуження сигналу адсорбованої води, зміну характеру температурної залежності інтенсивності від температури та появу при низьких температурах (рис. 8 в) додаткових сигналів, пов`язаних зі зміною ступеня асоційованості міжфазної води. В спектрах спостерігається сигнал 1 при $\delta_H$ = 4,5-5,0 м.ч., сигнал 2 при $\delta_H$ = 3,0 м.ч. та сигнал 3 при $\delta_H$ = 1,0 м.ч. Враховуючи, що вода, яка не бере участі в формуванні водневих зв`язків має хімічний зсув δ_H = 1,0 м.ч. [23], а вода, яка входить до складу кристалів гексагонального льоду − δ_H = 7,0 м.ч. [24], можна вважати, що сигнали 1-3 відносяться до сильно-, середньо- та слабоасоційованої форм води. Додатковий сигнал при δ_H = 7,2 м.ч. обумовлений присутністю непродейтерованої складової хлороформу. Таким чином, рідке гідрофобне середовище здатне стабілізувати на міжфазній границі ПМС водні кластери з невеликою асоційованістю, хоча загальна кількість такої неупорядкованої води відносно невелика.

Додавання до хлороформу 15 мас. % сильної кислоти (CF_3COOD) (рис. 8 г) приводить до збільшення ширини сигналу, його зміщенню в слабкі магнітні поля, а при T = 280 К −до розділення сигналу на два, з яких слабоінтенсивний сигнал відноситься до кластерів води з частково зруйнованою сіткою водневих зв`язків (δ_H = 3,0 м.ч.), які слабо розчиняють кислоту [25].

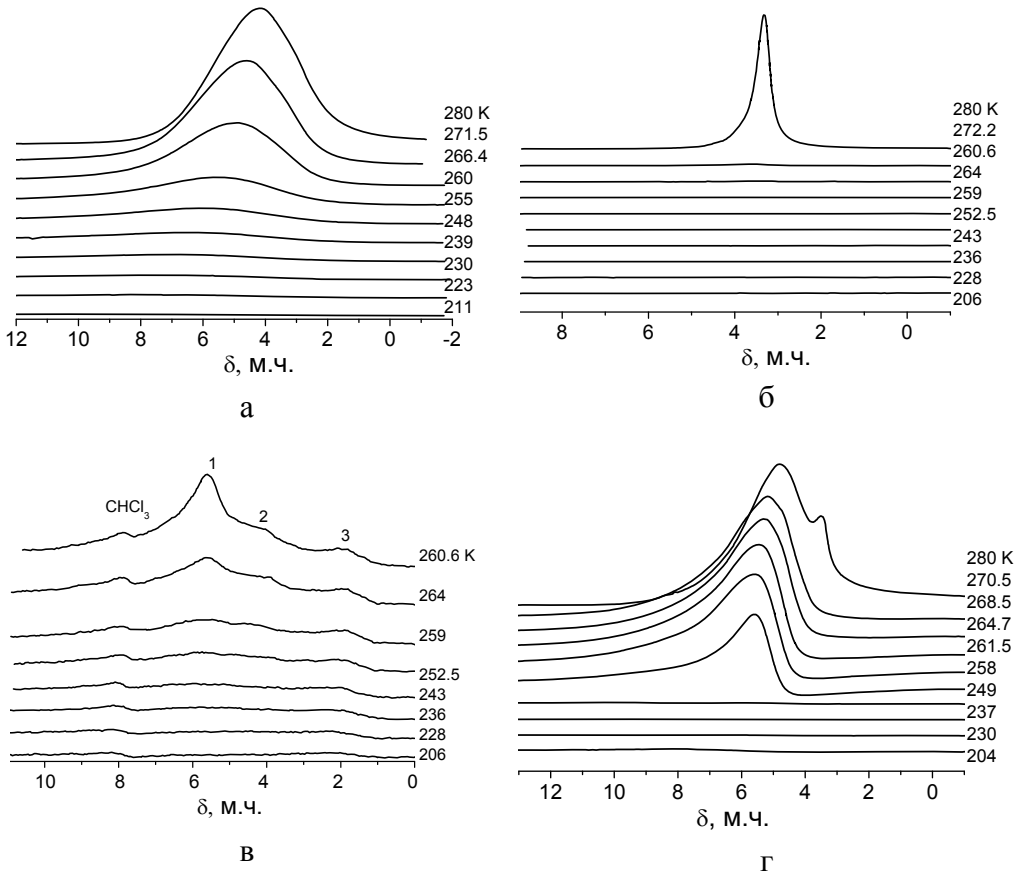


Рис. 8. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води, адсорбованої на поверхні пористого ПМС після процедури його гідроущільнення з рівною за масою кількістю води на повітрі (а), в середовищі $CDCl_3$ (б, в) та в середовищі 8,5$CDCl_3$+1,5ТФОК

Вплив добавок поліметилсилоксану на зв`язування води гідрофільним кремнеземом

Співставлення характеристик води, зв`язаної поверхнею ПМС з водою, яка локалізована в міжчастинкових зазорах композитної системи, сформованої шляхом додавання водного 6 % гелю ПМС до сухого нанокремнезему А-300 проведено в роботі [26]. Вимірювання параметрів зв`язування води в композиті проводили за допомогою методу низькотемпературної ^{1}H ЯМР-спектроскопії, який дозволяє за величиною хімічного зсуву води визначати середнє число водневих зв`язків, в яких бере участь кожна молекула води, а за депресією температури замерзання – розподіл за радіусами кластерів та зміну вільної енергії Гіббса адсорбованої води [27-30].

В роботі використовували гель метилкремнієвої кислоти та високодисперсний кремнезем марки А-300, який гідроущільнювали до насипної густини C_d = 300 мг/см^3 у відповідності з методикою, описаною в роботах [16,31,32]. Для приготування композитної системи А-300/ПМС брали ущільнений кремнезем А-300 та 6 % гель метилкремнієвої кислоти у співвідношенні 1/1 так, що в кінцевому композиті містилось 1000 мг/г води. Композитну систему готували шляхом змішування компонентів двома шляхами: спосіб 1 – в умовах слабкого механічного навантаження, коли гель та порошок кремнезему перетирали без зусиль і сила впливу пестика на дно ступки не перевищував 0,1 кг. Час перемішування складав 10 хв, після чого насипна густина композиту (у вологому стані) становила 0,66 г/см^3; спосіб 2 – в умовах високого механічного навантаження, де сила впливу пестика на дно ступки перевищувала 1 кг. При цьому після 10 хв перетирання насипна густина композиту збільшувалась до 0,8 г/см^3.

На рис. 9-11 наведено зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води у вихідному 6 % гелі ПМС (рис. 9), в композитній системі 9/1 А-300/ПМС, приготовленій з використанням малого (рис. 10) та високого (рис. 11) механічного навантаження. Вимірювання проводились на повітрі та в середовищі слабополярного органічного розчинника – дейтерохлороформу.

Вода в гелі ПМС спостерігається у вигляді широкого сигналу, інтенсивність якого зі зниженням температури зменшується через часткове замерзання міжфазної води (рис. 9 а). В спектрах спостерігаються викривлення форми сигналу, які можуть бути пов`язані з присутністю декількох близько розташованих сигналів або наявністю неоднорідного уширення, обумовленого нерівномірним заповненням ЯМР-ампули гелем ПМС [22]. Сигнал води в спектрах реєструється при $T > 245$ K, що свідчить про сильний вплив поверхні гідрофобних частинок ПМС на температуру замерзання води.

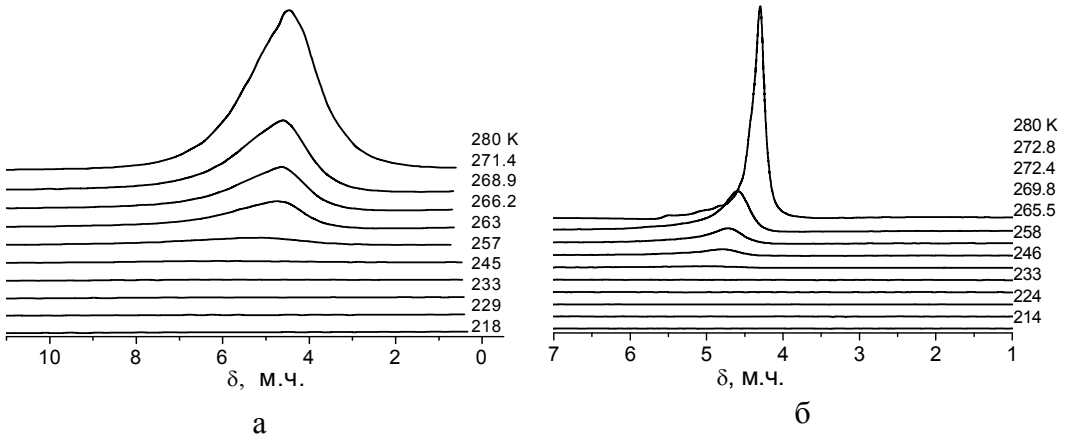


Рис.9. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води в 6 % гелі ПМС (а) та в гелі ПМС, в присутності дейтерохлороформу (б)

Завдяки високому вмісту води в гелі ПМС, можна було б очікувати, що середовище хлороформу буде слабо впливати на характеристики води зв`язаної з поверхнею частинок ПМС. Але, як видно при співставленні спектрів наведених на рис. 9 а та рис. 9 б, в

середовищі $CDCl_3$ вигляд спектрів суттєво змінюється: зменшується ширина сигналу води, а область замерзання води зміщується в сторону більш високих температур. Імовірно, погано розчиняється у воді хлороформ і може проникати в гель ПМС дифундуючи по поверхні гідрофобних частинок та частково витісняти воду з їх міжчастинкового простору.

Для композитної системи А-300/ПМС, приготовленої в умовах малих та великих механічних навантажень в повітряному середовищі (рис. 10 а,б та рис. 11 а) вода спостерігається в спектрах у вигляді одиночного сигналу, хімічний зсув якого змінюється з температурою в діапазоні δ_H = 4,5-7,0 м.ч. В середовищі $CDCl_3$ (рис. 10 в, г, рис. 11 б, в) крім основного сигналу з хімічним зсувом δ_H = 5,0 м.ч. в спектрах реєструється сигнал в більш слабких магнітних полях δ_H = 5,5-7,5 м.ч. Вода, яка відповідає за цей сигнал, є сильнозв`язаною з поверхнею та повністю замерзає тільки при T < 225 K.

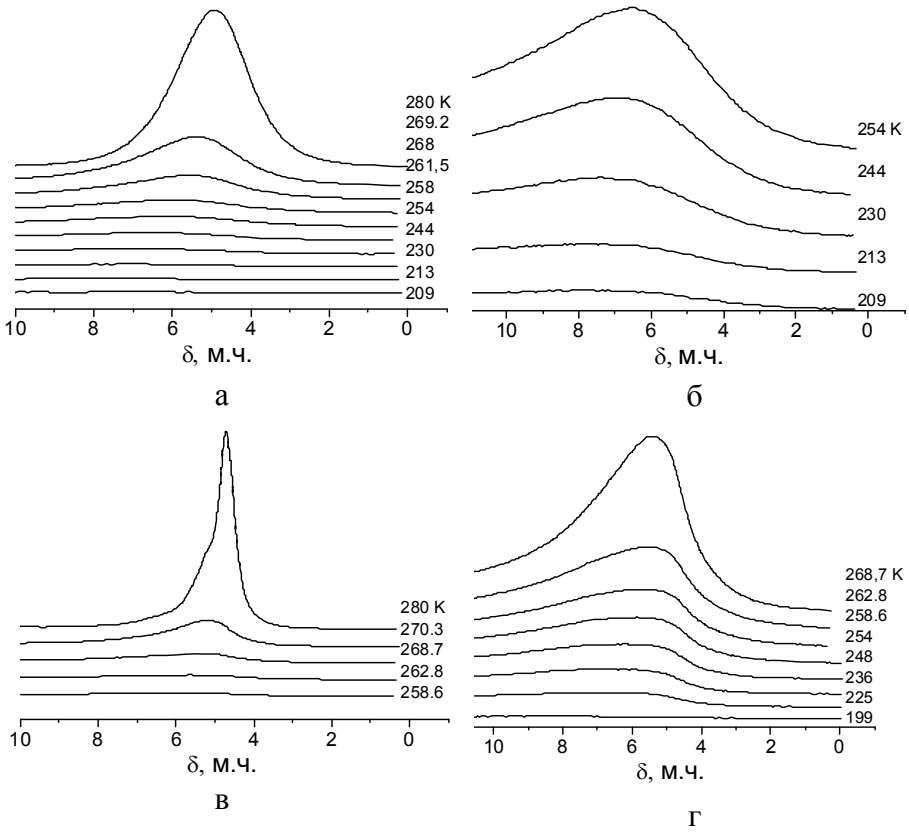


Рис. 10. Зняті при різних температурах ^{1}H ЯМР спектри води в композитній системі А-300/ПМС, при слабкому механічному навантаженні в повітряному середовищі (а, б) та в присутності $CDCl_3$ (в, г)

На рис. 11 г наведено зняті при різних температурах ^{1}H ЯМР спектри води в композитній системі А-300/ПМС, яка піддавалася високому механічному навантаженню в середовищі $CDCl_3$ з додаванням 15 мас. % дейтеротрифтороцтової кислоти (ТФОК). Оскільки хімічний зсув протонів в чистій ТФОК досягає δ_H = 11,0 м.ч. [22], то сигнал води зміщується в область великих значень хімічного зсуву. Замерзання розчину кислота-вода відбувалося при більш низькій температурі, оскільки температура замерзання знижена сольватаційними взаємодіями.

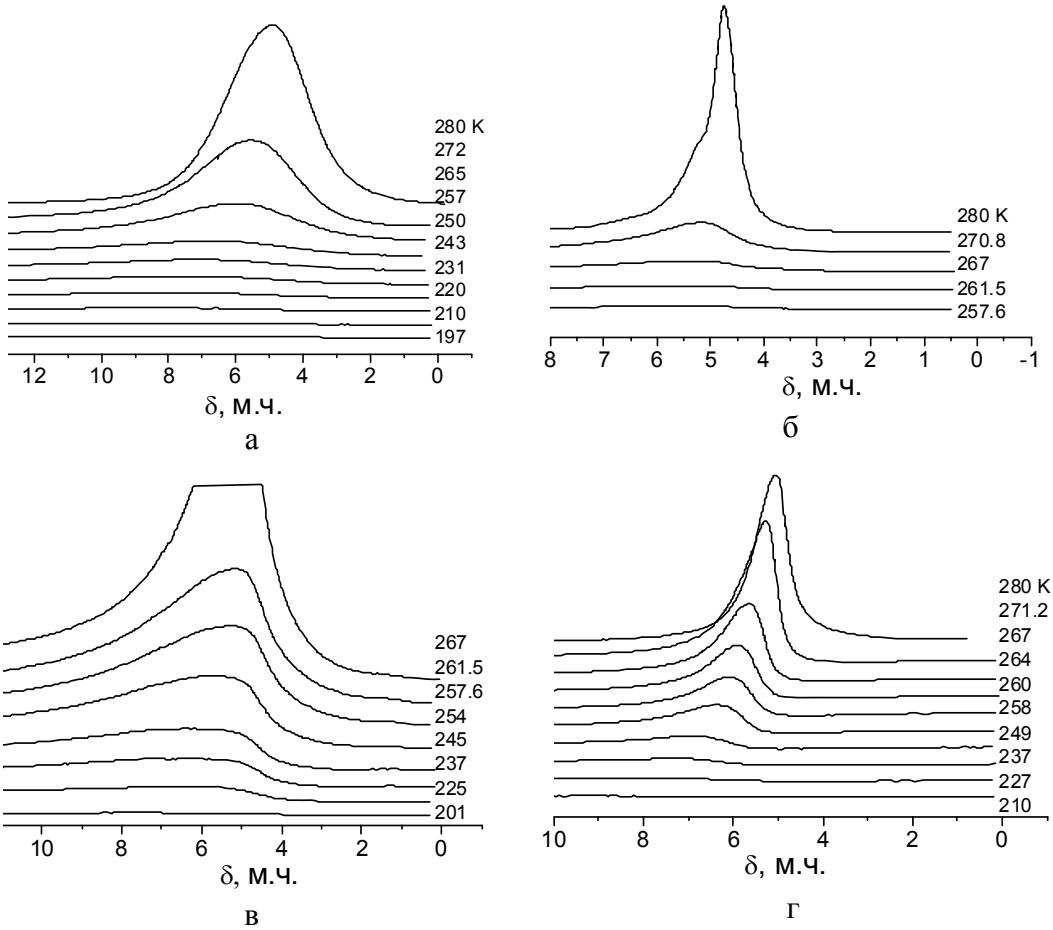


Рис. 11. Зняті при різних температурах ^{1}H ЯМР спектри води в композитній системі А-300/ПМС, при високому механічному навантаженню в повітряному середовищі (*а*), в присутності$CDCl_3$ (*б, в*) та з додаванням ТФОК (*г*)

Температурні залежності концентрації незамерзаючої води, а також розраховані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води в гелі ПМС та композитній системі А-300/ПМС наведено на рис 12. Термодинамічні параметри шарів зв`язаної води – концентрації сильно- та слабозв`язаної води (C_{uw}^S та C_{uw}^W, відповідно), максимальне зниження вільної енергії в шарі сильнозв`язаної (SBW) води ($\Delta G^S$) та величина міжфазної енергії ($\gamma_S$) для гелю ПМС та композитної системи А-300/ПМС, наведені в таблиці 1. Слабозв`язаною (WBW) вважали ту частину незамерзаючої води, яка замерзає при $T > 265\ K$ ($\Delta G < -0{,}5$ кДж/моль). У відповідності до данних таблиці 1 в 6 % гелі ПМС кількість сильнозв`язаної води складає 700 мг/г (сухого ПМС), а при змішуванні гелю з рідким $CDCl_3$, її кількість зменшується в сім разів – до 100 мг/г. Враховуючи, що загальний вміст води в гелі ПМС складає 15,6 г/г, то визначити вміст слабозв`язаної води достатньо складно, оскільки в міжчастинкових порожнинах може міститись рідка вода, яка практично не взаємодіє з поверхнею. Якщо припустити, що до слабкозв`язаної відноситься та частина води, для якої $\Delta G < -0{,}1$ кДж/моль, то з даних рис. 9 а можна розрахувати кількість WAW як $C_{uw}^W = 7$ г/г для гелю та 5 г/г для гелю змішаного з хлороформом.

Таблиця 1. Характеристики шарів незамерзаючої води в 6 % гелі ПМС та композиті А-300/ПМС, в різних середовищах

Зразок	Середовище	C_{uw}^{S}, мг/г	C_{uw}^{W}, мг/г	ΔG^{S}, кДж/моль	γ_S, Дж/г
ПМС	H_2O	700		-0,6	113,0
	$CDCl_3$	100		-2,0	32,5
А-300/ПМС Мале навантаження	Повітря	125	875	-3,0	13,3
	$CDCl_3$	65	935	-3,0	9,0
А-300/ПМС Велике навантаження	Повітря	200	800	-3,0	16,7
	$CDCl_3$	60	940	-3,0	7,9
	$CDCl_3$ + ТФОК	300	700	-3,0	24,9

Для композитної системи, приготованої в умовах малого механічного навантаження величина C_{uw}^{S} складає 125 мг/г. Після інтенсивного механічного впливу кількість C_{uw}^{S} збільшується до 200 мг/г, що може бути пов`язано зі зміною просторових характеристик міжчастинкового простору. Середовище $CDCl_3$ зменшує кількість сильнозв`язаної води до величини C_{uw}^{S} = 65 мг/г, при цьому кількість SBW стає мало чутливою до механічного навантаження.

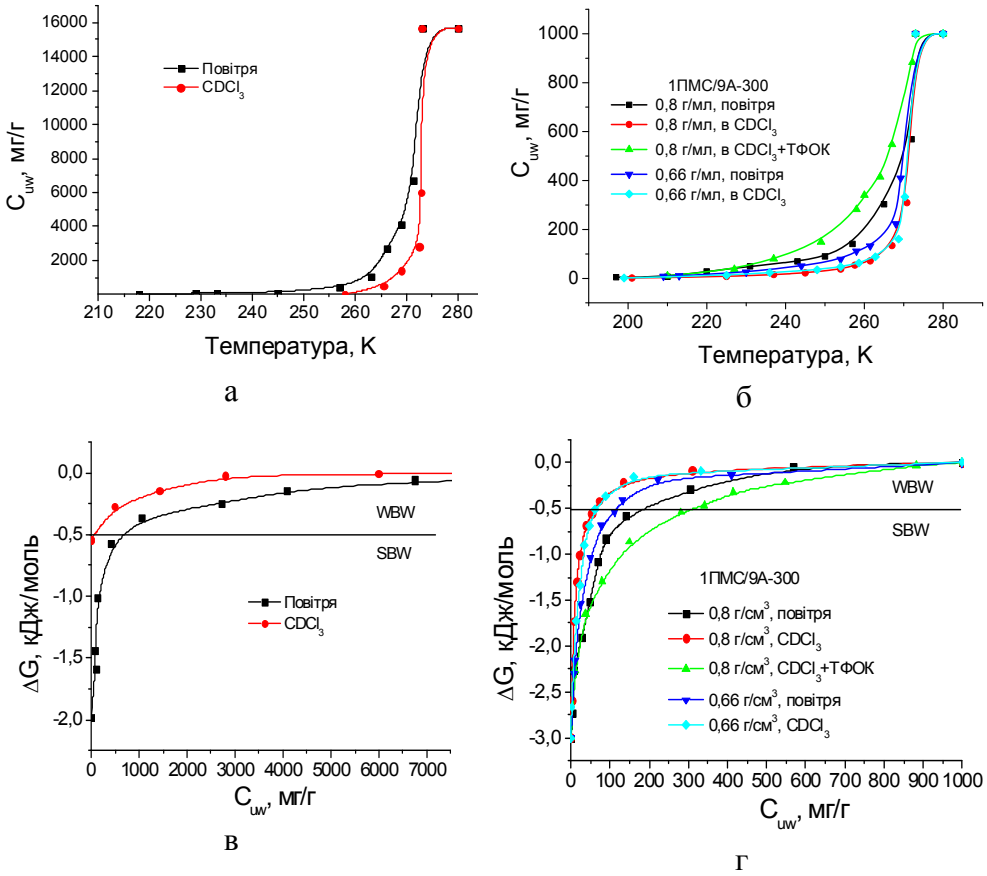


Рис. 12. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а, б) а також розраховані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (в, г) в гелі ПМС (а, в) та композитній системі А-300/ПМС (б, г)

Найбільш зручним параметром, що дозволяє порівняти енергію зв`язування води в різних гетерогених системах, є величина міжфазної енергії (γ_S). На діаграмі для порівняння також наведено значення γ_S ущільненого кремнезему [31], які отримано в

умовах близьких величин концентрації адсорбованої води (C_{H2O} = 1,125 г/г). В умовах високої гідратованості можна вважати, що практично весь об`єм міжчастинкового простору заповнений адсорбованою водою. Тоді розподіл на рис. 13 а-в відображає розподіл за радіусами міжчастинкових зазорів заповнених водою.

У відповідності до діаграми на рис. 13 г додавання до гідроущільненого кремнезему 10 мас.% ПМС приводить до збільшення міжфазної енергії (повітряне середовище) від 7,8 до 13,3 Дж/г (незначне механічне навантаження) та до 16,7 Дж/г при великому механічному навантаженні. Відповідно, невелика кількість твердого гідрофобного агенту та дозоване механічне навантаження дозволяють збільшувати сумарну енергію зв`язування води в два рази. Порівнюючи розподіл за радіусами заповнених водою міжчастинкових зазорів (рис. 13 б, в) можна зробити висновок, що в результаті механічного навантаження зростає внесок від заповнених водою міжчастинкових зазорів з R = 2-8 нм (середній радіус заповнених водою порожнин зменшується).

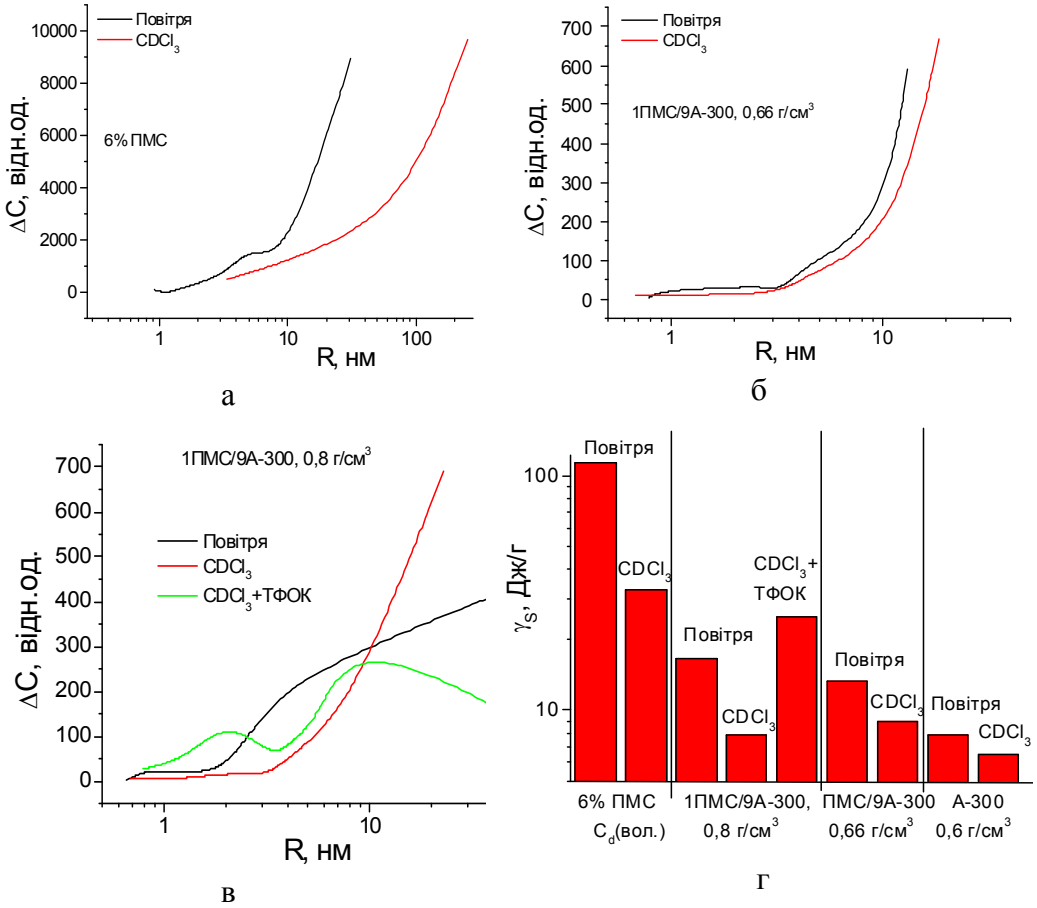


Рис. 13. Розподіл за радіусами кластерів (заповнених водою міжчастинкових зазорів) (а-в) та діаграма зміни величини міжфазної енергії для гелю ПМС та композитної системи А-300/ПМС в різних середовищах (г)

Для вивчених систем, в тому числі вихідного кремнезему, рідке гідрофобне середовище суттєво зменшує енергію зв'язування води. При цьому середній радіус водних структур збільшується. Аналогічні закономірності спостерігаються для більшості типів твердих тіл з розвиненою поверхнею [30]. Вони обумовлені витісненням хлороформом води з їх вузьких міжчастинкових зазорів. У випадку додовання до хлороформу 15 мас.% CF_3COOD спостерігається значне зростання величини γ_S (від 7,9 до 24,9 Дж/г), яка

відображує зміну енергії зв`язування води за рахунок формування сольватних комплексів з молекулами кислоти.

Температурні залежності хімічного зсуву протонів міжфазної води для всіх вивчених систем наведені на рис. 14. Загальною тенденцією є зростання величини хімічного зсуву зі зниженням температури, який обумовлений зростанням впорядкованості сітки водневих зв`язків, що формують кластери міжфазної води. При T = 280 К величини хімічних зсувів води в гелі ПМС та композитах 1/9 ПМС/А-300 близькі до значення δ_H для рідкої води. В залежності від морфології міжчастинкового простору в зазорах можуть формуватися кластери з різною впорядкованістю молекул води, які характеризуються різною усередненою величиною хімічного зсуву. Тоді викривлення на залежностях $\delta_H(T)$ можна інтерпритувати як зміну імовірності формування кластерів з різною впорядкованістю молекул води. В деяких випадках на залежностях $\delta_H(T)$ присутні ділянки зменшення хімічного зсуву зі зниженням температури. Оскільки одночасно здійснюється процес замерзання міжфазної води, слід припустити, що в присутності гідрофобної поверхні ПМС перехід частини води в твердий стан може порушувати умови утворення впорядкованої сітки водневих зв`язків. В композитній системі ПМС/А-300 середовище рідкого хлороформу підвищує імовірність формування поверхні кластерів води з малою впорядкованістю сітки водневих зв`язків.

Можна зробити висновок, що при додаванні до гідратованого гідрофільного високодисперсного кремнезему невеликої кількості гідрофобного поліметилсилоксану, енергія зв`язуваня води підвищується тим сильніше, чим вище механічне навантаження, яке застосовується при створені композитної системи. Імовірно, це обумовлено формуванням у водному середовищі, яке заповнює міжчастинкові зазори, простору розділених гідрофільних та гідрофобних агрегатів, для яких мінімальна вільна енергія системи знижується зі зростанням механічного навантаження.

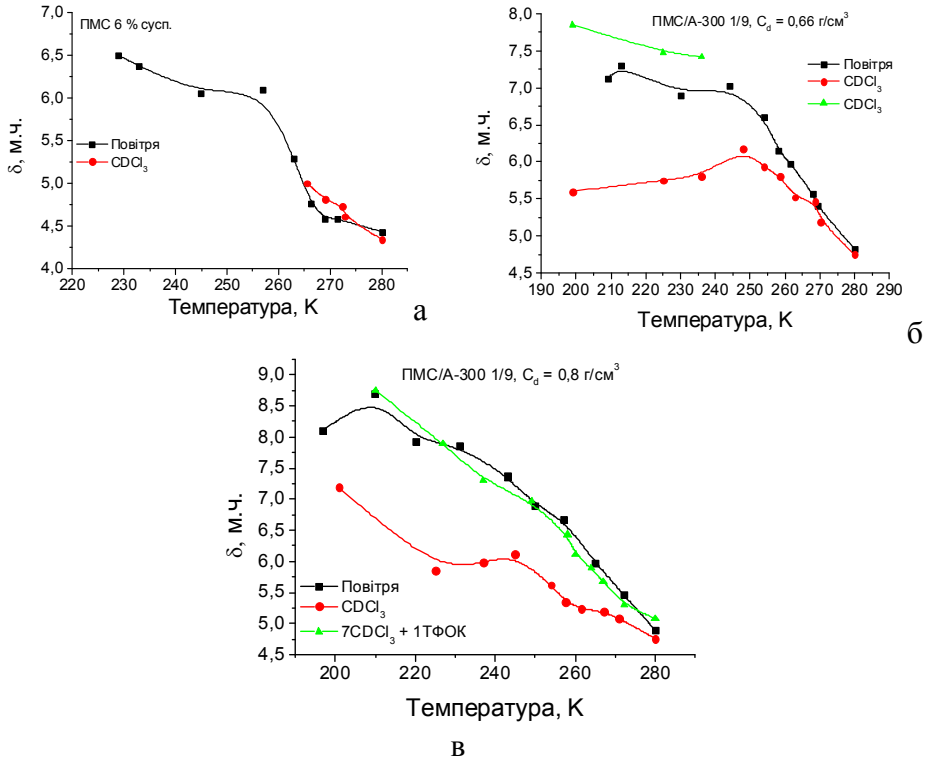


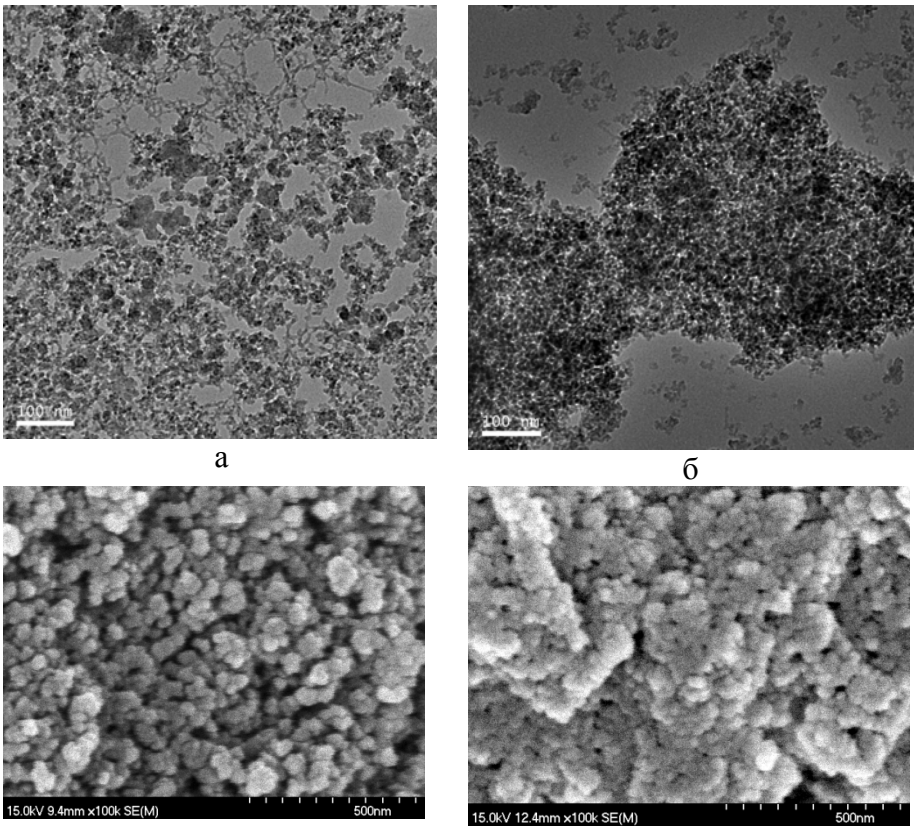
Рис. 14. Температурні залежності хімічного зсуву протонів води в 6 % гелі ПМС (а) та композитній системі ПМС/А-300, приготовленої при малих (б) та високих (в) механічних навантаженнях

Середовище слабополярного органічного розчинника – хлороформу, знижує енергію взаємодії води як в 6 % гелі ПМС, так і в композитних системах А-300/ПМС. Це пов`язано з частковим витісненням води із заповнених водою міжчастинкових зазорів в гідрофобній та гідрофільній компонентах композитної системи. При цьому зменшується величина хімічного зсуву міжфазної води, що свідчить про розупорядкованість сітки водневих зв`язків міжфазної води.

Гідратація та властивості композитної системи та суміші ПМС та А-300

Мікрофотографії ТЕМ (а, б) та СЕМ (в, г) композитних систем 1ПМС/1А-300 наведені на рис. 15. Для приготування композитної системи брали рівні за масою кількості сухих інгредієнтів, які ретельно розтирались. Зволожування зразку проводили шляхом додавання до композиту ПМС/А-300 рівної за масою кількістю дистильованої води. Зразок перемішували шляхом розтирання з невеликим механічним навантаженням, при цьому насипна густина композиту складала $C_d = 500$ мг/см^3. При подальшому перемішуванні, використовуючи сильний тиск пестику на композитний матеріал насипна густина збільшувалась до $C_d = 600$ мг/см^3.

На ТЕМ мікрофотографіях добре розрізняються поліметилсилоксанова та кремнеземна компоненти композитної системи. Частинки кремнезему помітно більші, ніж полімерні частинки ПМС. Більше механічне навантажень приводить до формування значно компактніших композитних систем (рис. 15 б).



а б в г

Рис. 15. Мікрофотографії зразків композитної системи ПМС/А-300 (1/1) ТЕМ (а, б) та СЕМ (в, г), приготовлено в умовах малих (а, в) та високих (б, г) механічних навантажень

Зняті при різних температурах спектри ^{1}Н ЯМР води в міжчастинкових зазорах композиту 1ПМС/1А-300 наведені на рис. 16, 17 для зразків, приготовлених з використанням малих та високих механічних навантажень, відповідно.

Для композитної системи ПМС/А-300 у повітряному середовищі (рис. 16 а, б та рис. 17 а, б) вигляд спектрів адсорбованої води візуально мало відрізняється. Для композиту в середовищі $CDCl_3$ вигляд спектрів залежить від механічного навантаження, якому піддавали композит в процесі виготовлення. У випадку малого механічного навантаження (рис. 16 в, г) в спектрах спостерігаються сигнали слабо- та сильноасоційованої води (WAW та SAW, відповідно), причому сигнал WAW набагато перевищує сигнал SAW у всьому діапазоні зміни температури. Після того, як зразок піддавали значному механічному навантаженню (рис. 17 в, г), кількість слабоасоційованої води в зразку значно зменшилось, а в спектрах в середовищі $CDCl_3$ спостерігався один сигнал з хімічним зсувом δ_H= 4 м.ч., який свідчить про часткове руйнування впорядкованої сітки водневих зв`язків або наявність швидкого обміну між кластерами сильно- та слабоасоційованої води. Відповідно, стан міжфазної води, пов`язаної з поверхнею композитної системи, яка містить гідрофобні та гідрофільні частинки значно залежить від морфології міжчастинкового простору та може змінюватись в результаті механічних навантажень, що застосовували до зразку.

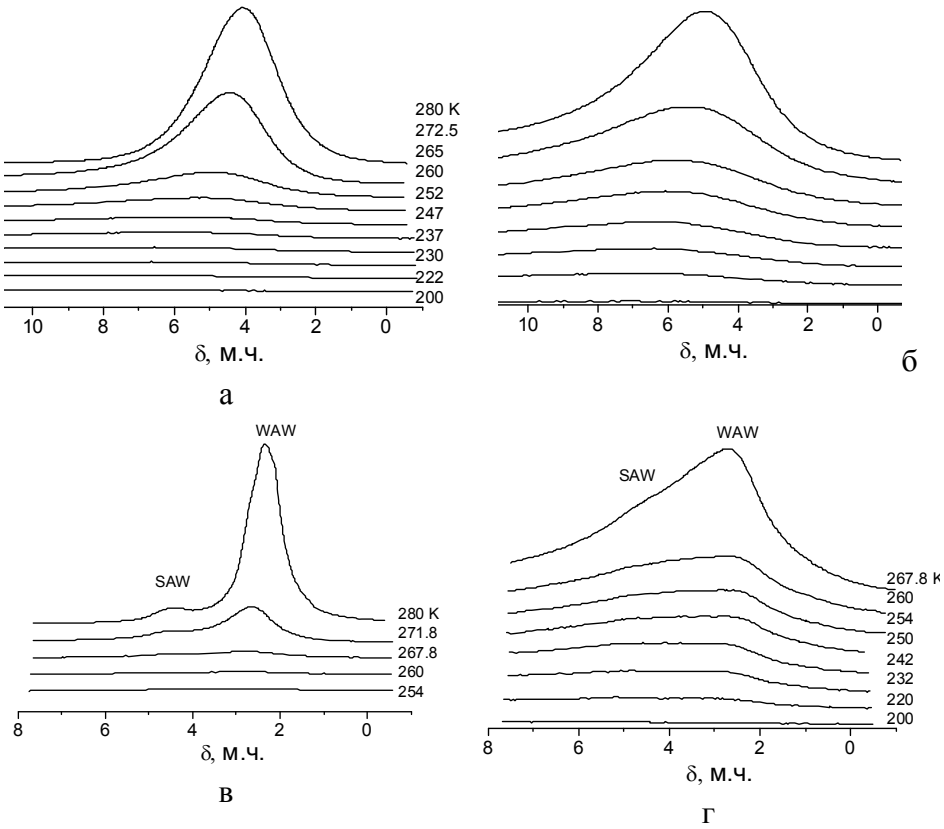


Рис. 16. Зняті при різних температурах ^{1}H ЯМР спектри води, адсорбованої на поверхні пористого композиту ПМС/А-300 після його гідроущільнення в умовах слабких механічних навантажень на повітрі (а, б), в середовищі $CDCl_3$ (в, г)

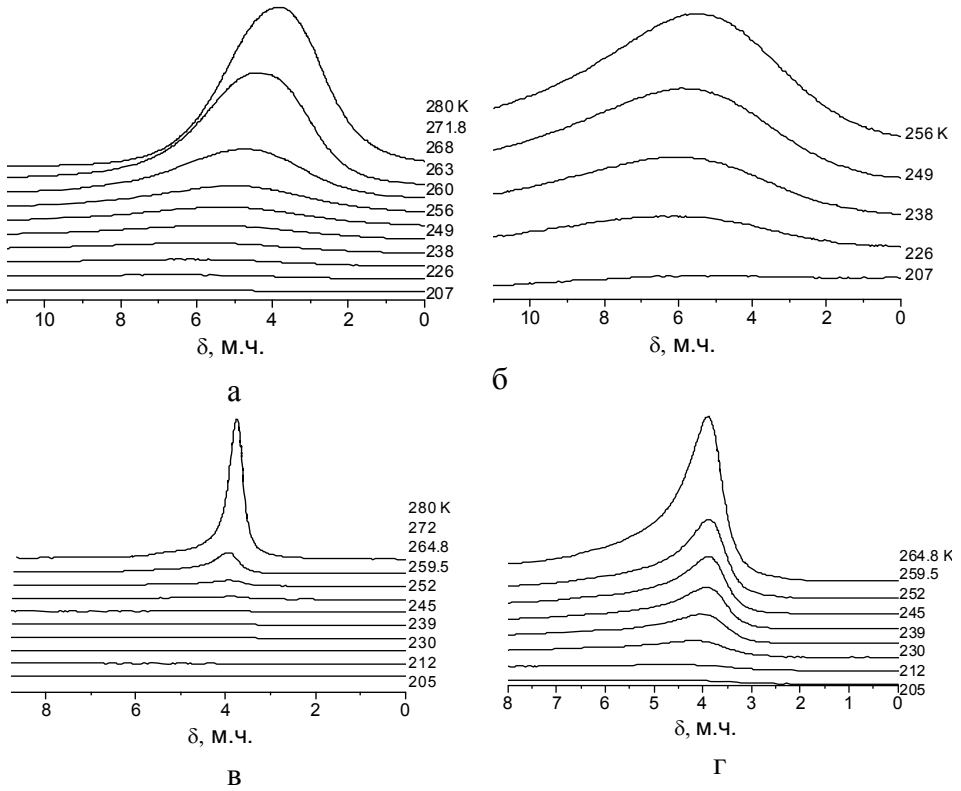


Рис. 17. Зняті при різних температурах ^{1}H ЯМР спектри води, адсорбованої на поверхні пористого композиту 1ПМС/1А-300 після його гідроущільнення в умовах високих механічних навантажень на повітрі (а, б) та в середовищі $CDCl_3$ (в, г)

На рис. 18 а наведено температурні залежності концентрації незамерзаючої води у вивчених системах, в тому числі й вихідному ПМС, а на рис. 18 б – розраховані на їх основі в залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води. Характеристики шарів зв`язаної води – концентрація сильно- та слабозв`язаної води (C_{uw}^S та C_{uw}^W,відповідно), максимальне зниження вільної енергії Гіббса в шарі сильнозв`язаної води ($\Delta G^S$) та величини міжфазної енергії, ($\gamma_S$), розраховані у відповідності з методикою, описаною в роботах [27-30], сумовані в таблиці 2. При цьому слабозв`язаною вважали ту частину міжфазної води, для якої величина зниження вільної енергії Гіббса $\Delta G < -0{,}5$ кДж/моль (рис. 18 б). Оскільки міжфазна енергія визначає сумарну взаємодію води з поверхнею адсорбентів, в умовах однакової гідратованості систем, то для наочного співставлення впливу складу, пробопідготовки та використаного середовища на рис. 18 в, г представлені розподіли за радіусами кластерів адсорбованої води та діаграма зміни величини міжфазної енергії. На діаграмі також показано значення γ_S для кремнезему А-300 [5].

Таблиця 2 – Характеристики шарів води в гідратованих ПМС та композитних системах 1ПМС/1А-300, що містять 1000 мг/г води

Система	C_d/Середовище, мг/см^3	ΔG^S, кДж/моль	C_{uw}^S, мг/г	C_{uw}^W, мг/г	γ_S, Дж/г
ПМС	500/Повітря	-2,5	280	720	22,4
	500/$CDCl_3$	-2,5	10	990	1,3
	500/$CDCl_3$+ТФОК	-2,5	475	525	25,9
ПМС/А-300 1/1	500/Повітря	-3,0	115	885	11,6
	500/$CDCl_3$	-3,0	95+25	795+95	12,6
	600/Повітря	-3,3	225	775	23,9
	600/$CDCl_3$	-3,0	30	970	5,3

З даних таблиці 2 та рис. 18 г випливає, що для гідратованого ПМС у повітряному середовищі кількість сильнозв`язаної води та величина міжфазної енергії значно більші, ніж в середовищі $CDCl_3$. Тобто хлороформ здатний витісняти значну частину води з пор ПМС. Аналогічна закономірність спостерігається для зразку ПМС/А-300, після значного механічного навантаження, в якому вода знаходиться переважно в сильноасоційованому стані (рис 18 в, г). Для зразку ПМС/А-300 без навантаження спостерігається зворотня ситуація – середовище хлороформу збільшує енергію зв`язування води (табл. 2 та рис. 18 г). Величина міжфазної енергії води в порах гідрофобного ПМС виявилась втричі більшою, ніж для гідрофільного кремнезему А-300.

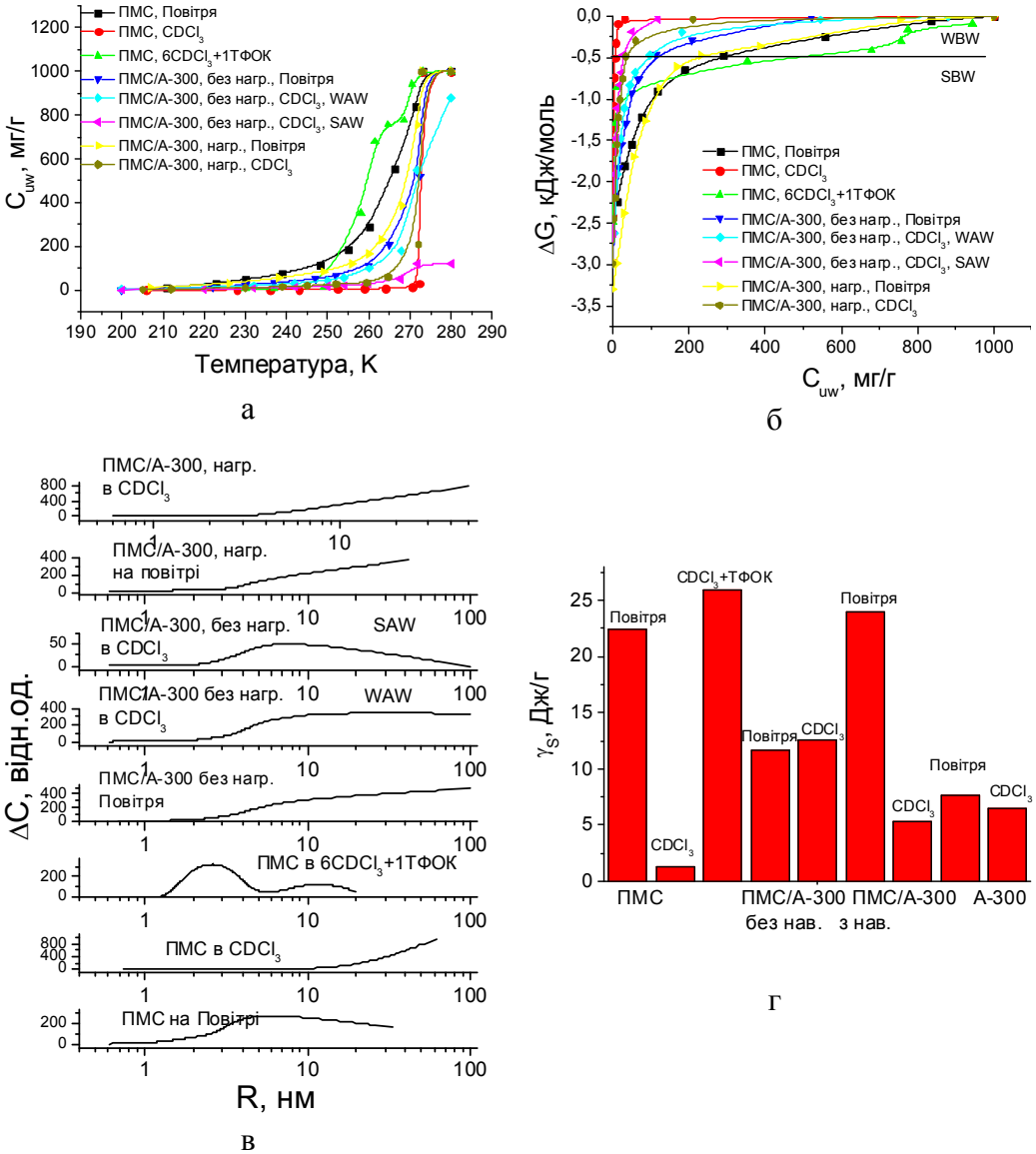


Рис. 18. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), розраховані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б), розподіл за радіусами кластерів адсорбованої води (в) та діаграма зміни між фазної енергії (г) для композиту ПМС/А-300, його складових, середовища та механічних навантажень

Порівнюючи значення міжфазних енергій (рис. 1.18 г) з розподілами за радіусами кластерів адсорбованої води (рис. 1.18 в) можна зробити висновок, що для гідратованого ПМС в повітряному середовищі значна частина води знаходиться у вигляді кластерів з

$R = 2 – 12$ нм. Зменьшення в середовищі хлороформу міжфазної енергії від 22,4 до 1,3 Дж/г обумовлено стабілізацією кластерів з $R > 11$ нм. Додавання до середовища $CDCl_3$ сильної кислоти приводить до появи в поверхневому шарі частинок ПМС гідратованих молекул кислоти, що веде до зниження температури замерзання міжфазної води та зростання міжфазної енергії за рахунок енергії сольватації води. При цьому на розподілі за радіусами кластерів адсорбованої води спостерігаються два максимуми при $R = 2,5$ та 10,5 нм (рис. 18 в).

При переході від гідратованого ПМС до композиту ПМС/А-300, приготовленому при низьких механічних навантаженнях міжфазна енергія зменшується вдвічі – від 22,4 до 11,6 Дж/г (рис. 18 г, табл. 2). Це обумовлено зростанням внеску від кластерів води з $R > 20$ нм (рис. 18 в). Після того, як до зразку застосовували високі механічні навантаження, величина γ_S знову збільшилася до 23,9 Дж/г. Але криві розподілу кластерів води за радіусами змінилися слабо (рис. 18 в). Тоді зростання міжфазної енергії слід віднести на рахунок переходу води з слабоасоційованого в сильноасоційований стан (рис. 16, 17).

Сукупність отриманих експериментальних результатів можна пояснити тим, що в умовах високої гідратованості поверхні міжфазна енергія води в міжчастинкових зазорах високодисперсних адсорбентів визначається морфологією міжчастинкового простору та впливом поверхні на формування впорядкованої сітки водневих зв`язків води в адсорбційному шарі. Оскільки твердий ПМС має більшу поверхню в порівнянні з нанокремнеземом А-300, вода, яка заповнює міжчастинкові зазори ПМС знаходиться у вигляді кластерів відносно меншого радіусу, порівняно з А-300. При цьому гідрофільність (гідрофобність) матеріалу не є визначальною для поверхневої енергії кластерів води. З іншої сторони, якщо сильно гідратовані порошки ПМС та А-300 помістити в середовище слабополярного $CDCl_3$, то останній легко дифундує в міжчастинкові зазори гідрофобного ПМС, витісняючи воду в пори більшого радіусу та значно важче – в міжчастинкові зазори гідрофільного А-300, що проявляється в сильній залежності величини γ_S від середовища для ПМС та слабкій для А-300.

Для композитної системи 1ПМС/1А-300, отриманої в умовах низького механічного навантаження, середовище хлороформу приводить до зростання величини міжфазної енергії води, що обумовлено переходом води їх сильноасоційованого в слабоасоційований стан. При цьому $CDCl_3$, проникаючи в міжчастинкові зазори, зменшує середній розмір заповнених водою областей. Можна припустити, що без навантаження в процесі перетирання, зразок знаходиться в термодинамічно нестійкому стані. Навантаження змінює морфологію міжчастинкового простору та взаємне розташування гідрофобних та гідрофільних ділянок, які впливають на асоційованість води. Імовірно, під впливом механічного навантаження гідрофобні та гідрофільні частинки всередині композиту формують агрегати, поверхневі властивості яких ближчі до властивостей індивідуальних матеріалів.

Відповідно, гідрофобний пористий ПМС або його суміш з пірогеним гідрофільним кремнеземом легко може бути переведена в водне середовище шляхом перетирання з рівною чи більшою за масою кількістю води. Енергія зв`язування води з поверхнею визначається не її гідрофобними властивостями, а радіусами кластерів води, що знаходяться в міжчастинкових зазорах. В залежності від способу підготовки композитної системи 1ПМС/1А-300, вода в міжчастинкових зазорах може знаходитись в слабозв`язаному або сильнозв`язаному станах. Рідке гідрофобне середовище може по-різному впливати на розмір кластерів адсорбованої води. При варіюванні співвідношення концентрацій компонентів вона може приводити як до зростання, так і до зменшення радіусів кластерів (зменшенню чи зростанню величини міжфазної енергії) адсорбованої води.

Одним з основних принципів формування стабільних гетерофазних рідин є їх прагнення до мінімуму вільної енергії [36-39]. А саме, рідини, що не змішуються (наприклад, вода та масло) існують у вигляді просторово разділених шарів, а їх змішування при обробці ультразвуком є термодинамічно не вигідно, оскільки супроводжується не зменшенням, а зростанням вільної енергії. Поверхнево активні речовини (ПАР), які мають високу спорідненість до обох рідин дозволяють створити стабільну колоїдну систему, в якій фази, що не змішуються, розділені тонким молекулярним шаром ПАР. Зростання вільної енергії, обумовлене диспергуванням однієї з рідин (формування міцелярної структури), компенсується її зменшенням за рахунок молекулярних взаємодій ПАР з гідрофобною та гідрофільною складовими гетерогеної системи [40].

На відміну від рідин, тверді частинки з різними гідрофобно-гідрофільними властивостями (в сухому стані) після механічного перемішування можуть формувати практично однородну суміш, в якій обидва типи частинок входять до складу загальних агрегатів та взаємодіють в них за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. При цьому різниця в енергіях взаємодії гідрофобних, гідрофільних та змішаних частинок невелика. Проте можливість сумісного співіснування різнорідних частинок в об`ємі може порушуватись при додаванні рідкої фази (ПАР, води або гідрофобної рідини) [38,39]. Самовільний розділ компонентів в сумішах порошків або в`язких рідин (мікрокоагуляція), викликане броунівским рухом відбуватися не може або здійснюється дуже повільно, тим не менш цей процес може суттєво прискорюватись під впливом механічного навантаження, яке прикладається до композитної системи в процесі її перемішування, особливо в присутності ПАР. Оскільки коагуляція зменшує вільну енергію багатокомпонентної системи, вона повинна приводити до підвищення енергії зв`язування рідких компонентів з поверхнею дисперсних частинок.

Переведення гідрофобного ПМС у водне середовище здійснювали згідно методики, описаної вище, шляхом розтирання порошку ПМС з рівною за масою кількістю дистильованої води до формування однорідного композиту ПМС/вода, насипна густина якого у вологому стані складала C_d = 500 мг/см^3 та пірогений кремнезем марки А-300 з насипною густиною C_d = 60 см^3/г. Для приготування композитної системи А-300/ПМС/ДМТ сухі інгредієнти брали в співвідношенні 30/68/2, а ПМС/ДМТ – 30/2. При цьому відбувалось гідроущільнення матеріалу [16,31,32] та його насипна густина складала C_d = 200 – 300 см^3/г. Припускали, що під впливом механічного навантаження в зразку можуть формуватись мікрогетерогенні ділянки, які складаються переважно з гідрофобних чи гідрофільних компонентів. Кількість води для всіх вивчених систем була однаковоюC_{H2O} = 1000 мг/г та достатньою для заповнення основної частини міжчастинкових зазорів.

Зняті при різних температурах в процесі нагрівання зразків від 210 – 230 К до 280 К ^{1}Н ЯМР спектри води у вивчених системах на повітрі, наведено на рис. 19, а в середовищі дейтерохлороформу– на рис. 20. В спектрах індивідуальних речовин та їх композитів в умовах однакової гідратованості (C_{H2O} = 1000 мг/г) та заповнення водою значної частини міжчастинкового простору в спектрах спостерігається один сигнал води, хімічний зсув якого збільшується від δ_H = 4-4,5 м.ч. при T = 280 К до δ_H = 6,5-7 м.ч. при T = 210 – 230 К. При цьому інтенсивність сигналу зменшується зі зниженням температури через часткове замерзання міжфазної води.

Незважаючи на високу гідратованість вивчених систем, гідрофобне середовище хлороформу значно впливає на вигляд спектрів міжфазної води (рис. 20 а-г). В спектрах з`являються декілька сигналів незамерзаючої води, які різняться значеннями хімічного зсуву. Сигнал 1 ($\delta_H$ = 1,0 м.ч.) може бути віднесений до кластерів води, що не приймає участі в формуванні водневих зв`язків [27-29] (слабоасоційована вода), сигнал 2 (δ_H = 3,5 –

4 м.ч.) – до кластерів води з частково зруйнованою сіткою водневих зв`язків, а сигнал 3 (δ_H = 5 м.ч.) – до кластерів сильноасоційованої води, близької за структурою до рідкої води. Крім того, в спектрах спостерігаються сигнали непродейтерованої складової хлороформу ($CHCl_3$), а в зразках, що містять ДМТ також присутні сигнали аліфатичних протонів вуглеводневих ланцюгів.

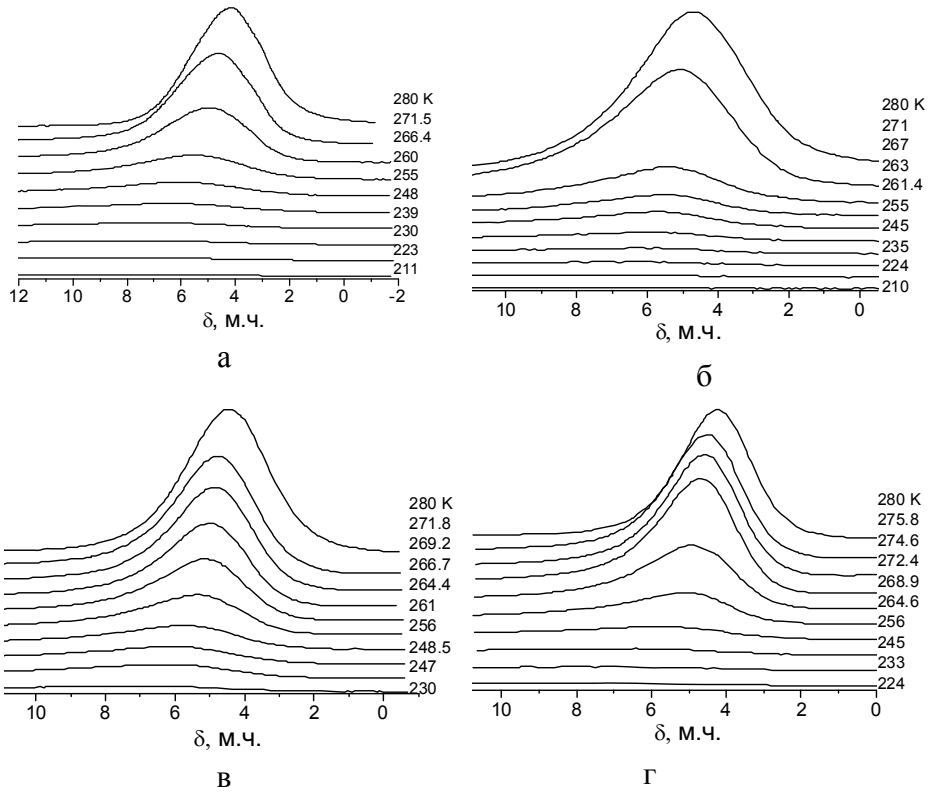


Рис. 19. Зняті при різних температурах ^{1}H ЯМР спектри води в гідратованих порошках ПМС (а), кремнезему А-300 (б) та композитних системах на їх основі ПМС/ДМТ (в) та А-300/ПМС/ДМТ (г)

Декілька сигналів води, що з'являються в спектрах свідчать про повільну в шкалі часу ЯМР протоного (або молекулярного) обміну між молекулами води, які входять до складу різних кластерів міжфазної води. В цілому можна констатувати, що середовище слабополярного хлороформу хаотропне (розупорядковане) впливає на воду, локалізовану в міжчастинкових зазорах [41,42]. В порівнянні із зразками в повітряному середовищі (рис. 19) область сильних змін інтенсивностей сигналів зміщена в бік високих температур (близько T =273 K). Відповідно, під впливом хлороформу відбувається часткове витіснення води з найбільш вузьких міжчастинкових зазорів.

Якщо до середовища хлороформу додати 15 мас.% дейтеротрифтороцтової кислоти (ТФОК), то обміні процеси пришвидшуються, а в спектрах на всьому доступному для вимірювань інтервалі температур фіксується один сигнал зміщений в область великих значень хімічного зсуву (δ_H = 7 – 8,5 м.ч.) (рис. 20 *д*). Інтенсивність сигналу протонів з температурою змінюється слабо, що обумовлено утрудненям процесу вимерзання води з концентрованого розчину сильної кислоти.

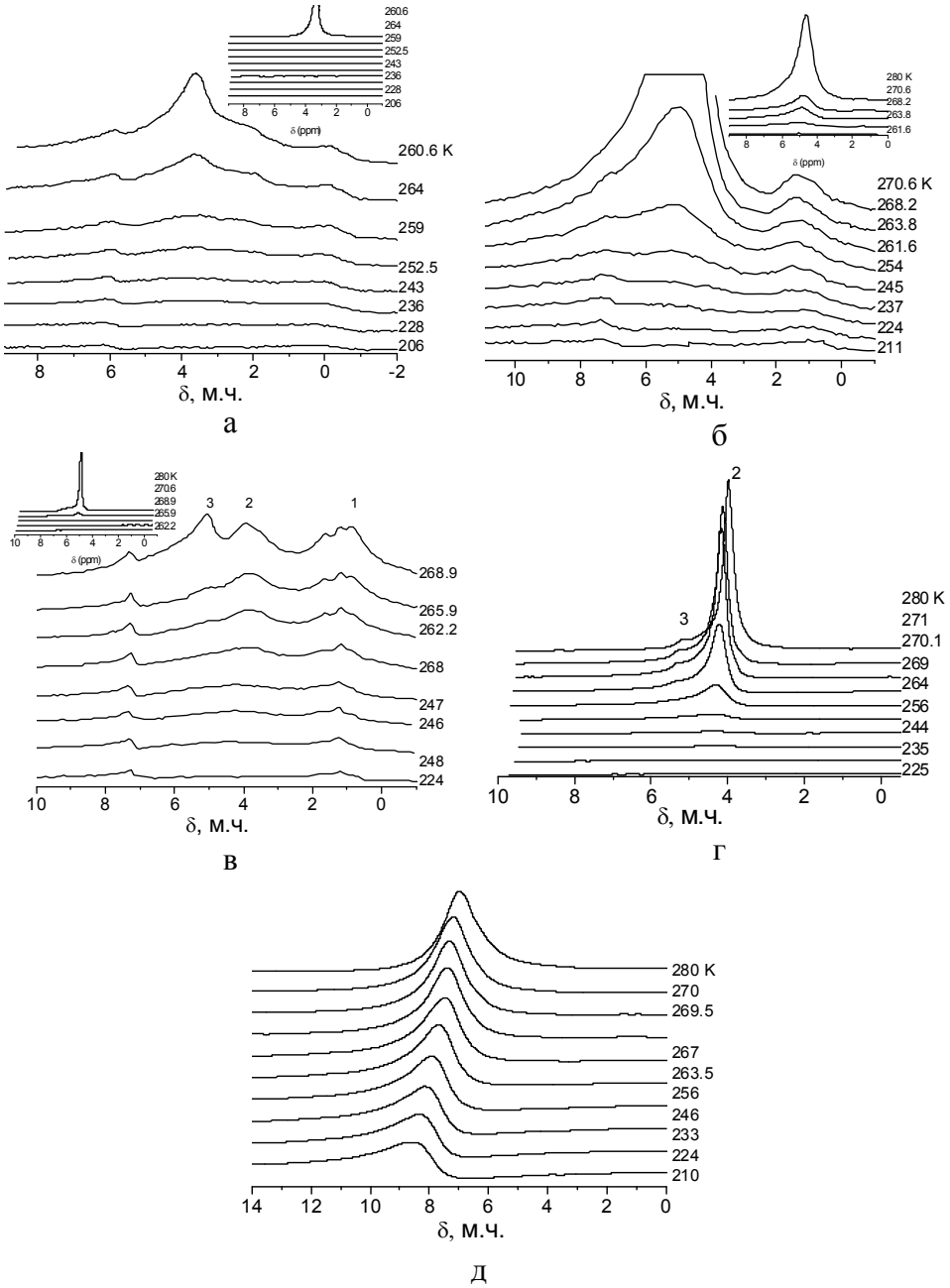


Рис. 20. Зняті при різних температурах ^{1}H ЯМР спектри води в гідратованих порошках ПМС, кремнезему А-300 та композитних системах на їх основі в середовищі дейтерохлороформу (а-г) та суміші 1/7 $CDCl_3$/ТФОК (д)

Залежності концентрації незамерзаючої води від температури та побудовані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води $\Delta G(C_{uw})$ показано на рис. 21. Для системи ПМС/ДМТ (рис. 21 б, г) на рисунку наведено залежності $C_{uw}(T)$ та $\Delta G(C_{uw})$ для всіх трьох сигналів, міжфазної води, які спостерігаються в спектрах на рис. 20 в.

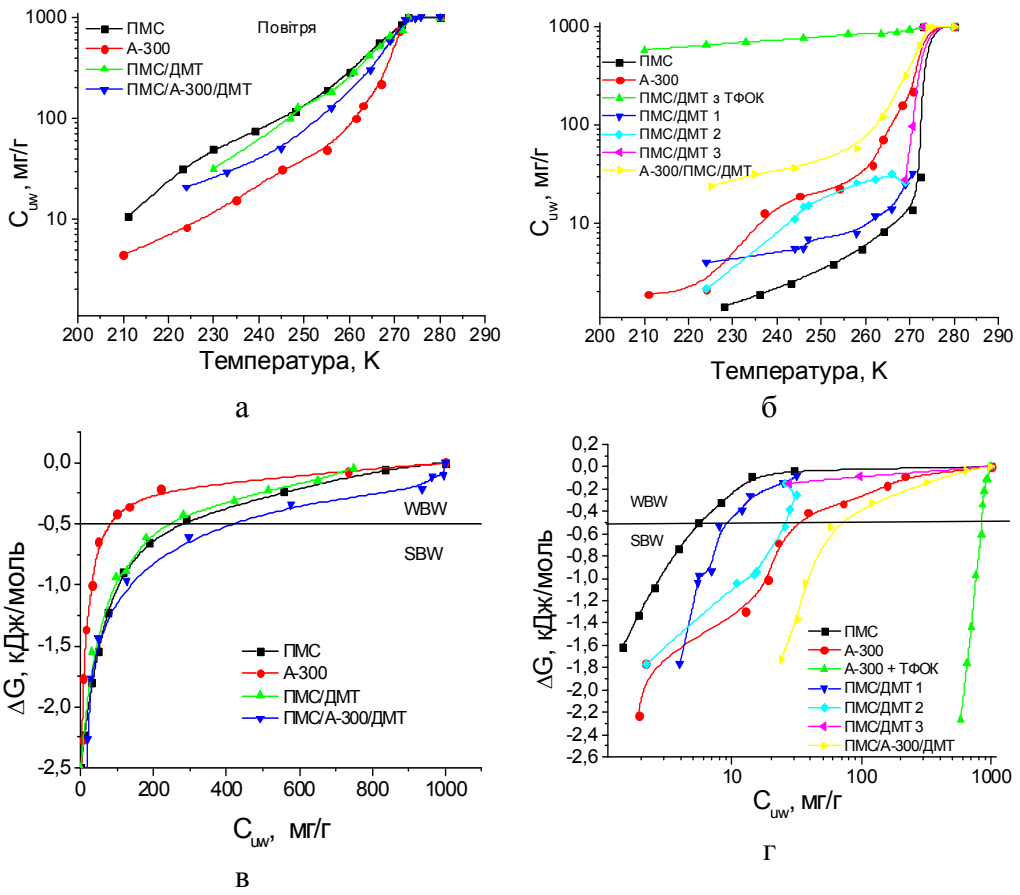


Рис. 21. Температурні залежності зміни концентрації незамерзаючої водита розраховані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води на повітрі (а, в) та в середовищіCDCl$_3$ (б, г)

Розраховані параметри шарів міжфазної води сумовано в таблиці 3. При цьому ΔG^S – максимальне зниження вільної енергії в шарі сильнозв`язаної води, $C_{uw}^S$ та $C_{uw}^W$ концентрація сильно- та слабозв`язаної води, відповідно, а γ_S – міжфазна енергія.

Таблиця 3. Характеристики шарів води, в гідратованих ПМС та композитних системах на його основі, що містять 1000 мг/г води

Система	Середовище	ΔG^S, кДж/моль	C_{uw}^S, мг/г	C_{uw}^W, мг/г	γ_S, Дж/г
ПМС	Повітря	-2,5	280	720	23,8
	CDCl$_3$	-2,5	10	990	1,3
А-300	Повітря	-2,2	80	920	11,2
	CDCl$_3$	-3,0	35	965	6,2
ПМС/ДМТ	Повітря	-3,0	250	750	20,9
	CDCl$_3$	-3,5(1)* -2,2(2)	9(1) 25(2)	966(3)	5,3
ПМС/А-300/ДМТ	Повітря	-3,5	425	575	32,2
	CDCl$_3$	-2,5	70	930	10,6

- В дужках вказані значення, одержані для сигналів 1, 2 та 3.

Розподіли за радіусами кластерів води, локалізованої в міжчастинкових зазорах вивчених систем в повітряному середовищі (а) та в середовищі CDCl$_3$ (б) наведено на рис. 22.

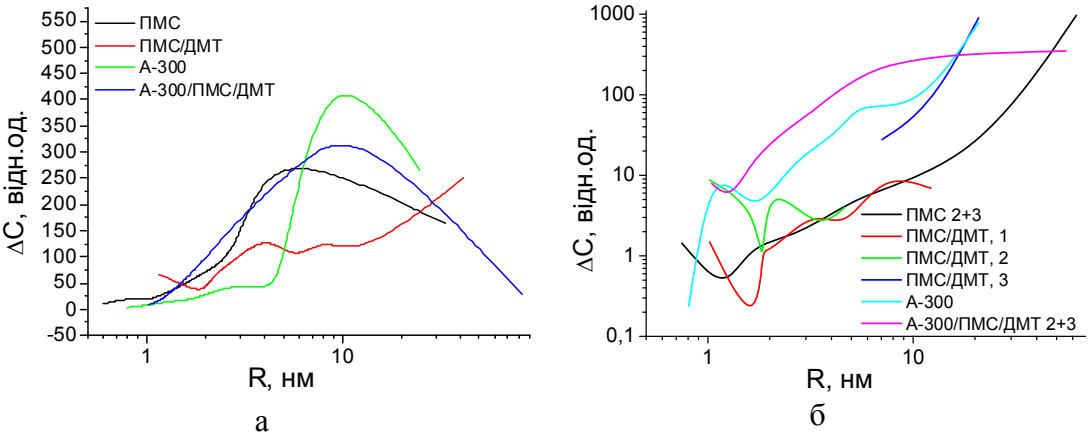


Рис. 22. Розподіл за радіусами кластерів адсорбованої води на повітрі (а) та в середовищі $CDCl_3$.(б) для ПМС і А-300 та композитних систем на їх основі

У відповідності до приведених даних, в повітряному середовищі сумарна енергія зв`язування води в гідратованому порошку гідрофобного ПМС більше ніж вдвічі перевершує її енергію зв`язування в гідрофільному кремнеземі (табл. 3). Оскільки питома поверхня ПМС може досягати 450 $м^2$/г, то можна зробити висновок, що зв`язування води визначається в першу чергу не гідрофобними властивостями поверхні, а морфологією внутрішнього міжчастинкового простору (рис. 22 а). Максимум на кривій розподілу за радіусами заповнених водою пор (міжчастинкових зазорів) в ПМС складає $R = 4$ нм, що значно менше, ніж в кремнеземі ($R = 10$ нм). Зменшення середнього радіусу міжчастинкових зазорів і приводить до більших значень міжфазної енергії (табл. 3). Додавання до ПМС невеликої кількості (2 мас.%) поверхнево активної речовини (ДМТ) сприяє суттєвій зміні морфології міжчастинкового простору та невеликому зменшенню міжфазної енергії до 20,9 Дж/г. На кривій розподілу $\Delta C(R)$ з`являється декілька максимумів, як в області малих, так і великих значень R. Однак, в композитній системі, що містить ПАВ, гідрофільну та гідрофобну компоненти, величина γ_S зростає до 32,2 Дж/г. Це свідчить про формування під впливом механічного навантаження композиту з мінімальною величиною вільної енергії. Імовірно, в присутності ПАР відбувається укрупнення агрегатів частинок ПМС та А-300 і формування просторово впорядкованих областей (мікрокоагуляція), що містять міжчастинкові зазори, в яких значна частина води є сильнозв`язаною (табл. 3). Інша частина води заповнює проміжки між гідрофобними та гідрофільними агрегатами, при цьому розподіл за радіусами заповнених водою порожнин має один широкий максимум при $R = 10$ нм (рис. 22 а).

Середовище слабополярного органічного розчинника $CDCl_3$ зменшує енергію взаємодії води з поверхнею (табл. 3), причому як для гідрофобної, так і гідрофільної компонент композитної системи. Найбільш наочно цей ефект видно при співставленні величин міжфазної енергії в повітряному та органічному середовищах. Максимальний ефект спостерігається для гідратованого ПМС, де величина міжфазної енергії зменшується від 23,8 до 1,3 Дж/г. Для інших систем, в тому числі і гідрофільного кремнезему, в середовищі $CDCl_3$ величина γ_S зменшується в 2-3 рази. Співставляючи величини міжфазних енергій (табл. 3) і розподілу за радіусами заповнених водою міжчастинкових зазорів (рис. 22 б), можна зробити висновок, що зменшення зв`язування води при використанні органічного середовища проявляється в значному збільшенні середнього розміру кластерів незамерзаючої води (рис. 22 б). Більша частина води заповнює міжчастинкові зазори, радіус яких $R > 10$ нм, в той час як вузькі пори заповнюються хлороформом. Імовірно, молекули хлороформу легко проникають у водне середовище, що заповнює міжчастинкові зазори агрегатів ПМС та А-300 дифундуючи по

поверхні твердих частинок. В результаті відбувається зміна морфології міжчастинкового простору та перерозподіл водної та органічної фаз.

Можна припустити, що в композитній системі А-300/ПМС/ДМТ в повітряному середовищі гідрофобна частина молекул ПАР контактує переважно з поверхнею ПМС, в той час як гідофільні кінцеві групи утворюють водневі зв`язки з силанольними групами або гідроксильними групами води на поверхні частинок кремнезему, забезпечуючи тим самим мінімальні значення вільної енергії системи. В гідрофобному середовищі частинки композиту легко формують стабільну суспензію, незважаючи на високу концентрацію міжчастинкової води. При цьому, імовірно, гідрофобні ділянки молекул ПАР контактують з хлороформом, а гідрофільні – з водою, яка входить до складу частинок композитної системи.

Показано, що при заповненні міжчастинкових зазорів ПМС шляхом гідроущільнення, міжфазна енергія води в міжчастинкових зазорах гідрофобного ПМС при однаковій гідратованості вдвічі перевищує міжфазну енергію води в гідрофільному кремнеземі А-300. Це пов`язано з меншими лінійними розмірами міжчастинкових зазорів в ПМС порівняно з А-300.

В композитній системі, яка містить гідрофобну та гідрофільну компоненти (ПМС та А-300) в присутності поверхнево активної речовини – декаметоксину, спостерігається негативне зростання енергії зв`язування води, яке, імовірно, обумовлено формуванням під впливом механічного навантаження в присутності води, мікрогетерогених ділянок (мікрокоагуляція), що складаються переважно з гідрофобної та гідрофільної компонент. Таким чином, з допомогою механічних навантажень можна керувати гідратними властивостями композитних систем.

Зміна адсорбційних параметрів та мікрокоагуляція в процесі формування композитної системи нанокремнезем-ПМС

Для приготування композитної системи використовували гідроущільнений кремнезем з насипною густиною 300 мг/см^3 та пористий поліметилсилоксан, отриманий шляхом висушування ентеросорбенту «Ентеросгель». Компоненти композиту змішувались та розтирались (тиск пестику на дно ступки не перевищував 2 кг/см^2). Після сухого розтирання протягом 5 хв формувалась однорідна суміш гідрофільного (А-300) та гідрофобного (ПМС) матеріалів, яка була використана як зразок 1. Потім суху суміш ділили на дві частини та додавали до них 100 мг/г або 200 мг/г дистильованої води, відповідно. Зразки перетирали без фізичних зусиль (тиск пестику на дно ступки не перевищував 2 кг/см^2) та отримували зразки 2 та 4, відповідно. Половину кожного композиту відбирали та використовували для подальших вимірювань, а порошки, що залишились перетирали прикладаючи значні фізичні зусилля (тиск пестику на дно ступки досягав 20 кг/см^2), отримували зразки 3 та 5, відповідно. Як контрольні зразки використовували сухі порошки ущільненого кремнезему та ПМС – зразки 6 та 7, відповідно.

На всіх матеріалах проводили вимірювання низькотемпературних ізотерм адсорбції азоту, з використанням сорптомату ASAP 2460. Результати вимірювання для зразків 1-8 наведені на рис. 23.

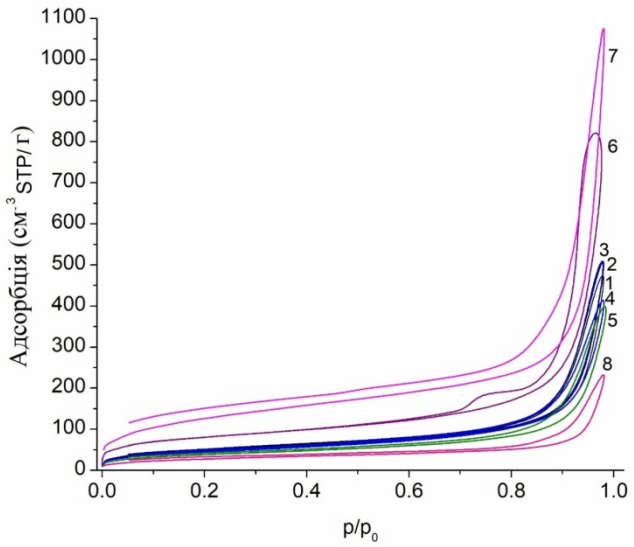


Рис. 23. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77,4 K) для ПМС, А-300 таїх сумішей (номера кривих відповідають номерам зразків)

На рис. 24 наведена діаграма зміни питомої поверхні досліджуваних матеріалів, яка побудована на основі одержаних ізотерм адсорбції-десорбції.

У відповідності з даними рис. 24, формування композитних систем супроводжується зменшенням доступної для адсорбції азоту питомої поверхні. Це свідчить про тісне зближення гідрофобних та гідрофільних компонентів на відстань, меншу за розмір молекул азоту. Імовірно, основним механізмом міжчастинкових взаємодій в композиті є ван-дер-ваальсові взаємодії. При відсутності взаємодії між частинками ПМС та А-300 слід очікувати, що питома поверхня суміші буде складати S_{BET} = 365 м^2/г. Але навіть в сухому композиті, отриманому без використання високих механічних навантажень вона складає S_{BET} = 186 м^2/г, тобто формування композиту ПМС/А-300 є енергетично вигідним процесом. При додаванні води та механічних навантажень ще в більшому ступені зменшується питома поверхня композитної системи, причому мінімальні значення S_{BET} = 134 м^2/г фіксуються для композиту, отриманого в умовах високих механічних навантажень та при додаванні 200 мг/г H_2O (зразок 5).

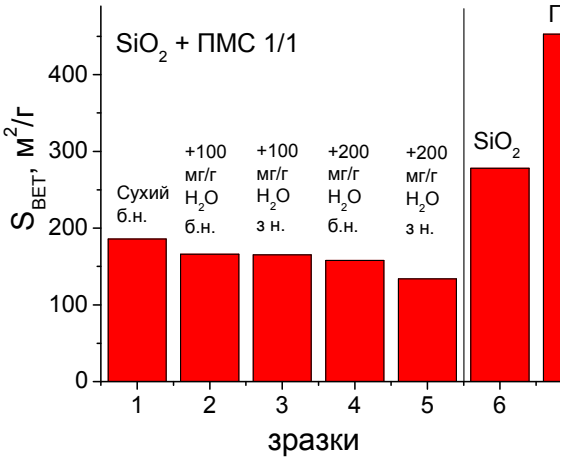


Рис. 24. Діаграма зміни питомої поверхні композитної системи А-300/ПМС в залежності від вмісту води та механічного навантаження

Частинки ПМС та А-300 в порошках формують пустоти, які являють собою вторинну пористу структуру матеріалу. На рис. 25 наведено розподіли за об`ємами пор,

розраховані в наближенні до їх циліндричної форми. Видно, що на кривих розподілу максимуми зосереджені в областях R = 0,6-2 та 20-30 нм.

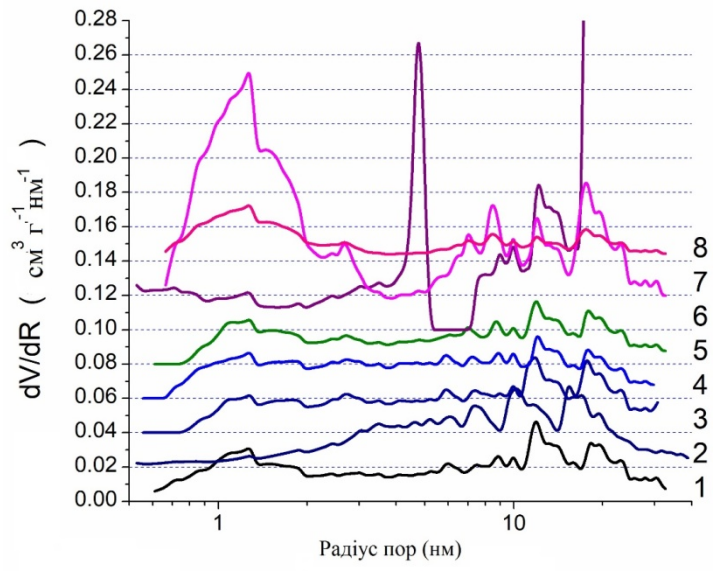
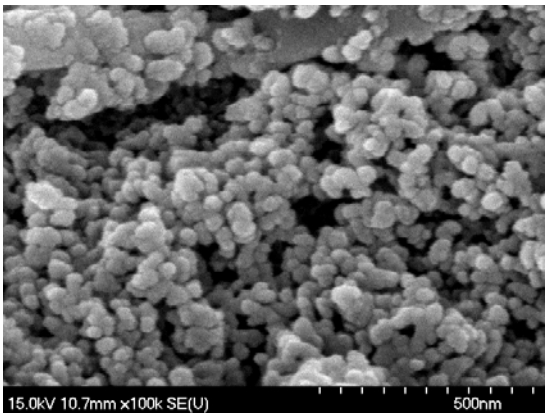
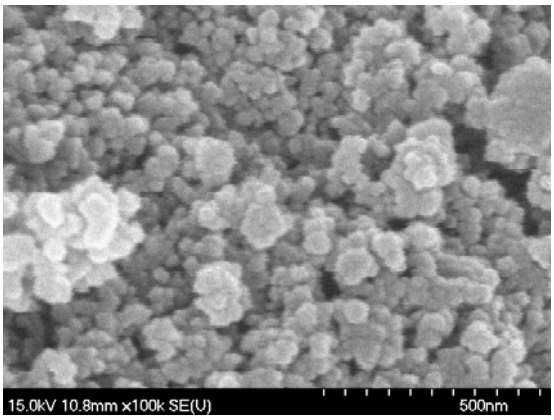


Рис. 25. Модель циліндричних пор для ПМС, А-300 та їх сумішей (номера кривих відповідають номерам зразків).

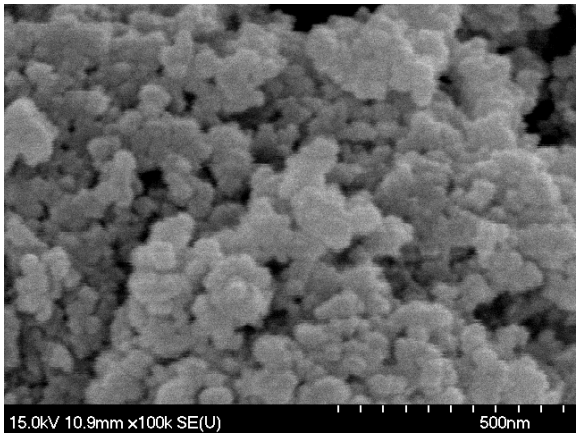
Для виявлення можливості формування в композиті ПМС/А-300 під впливом доданої води та механічних навантажень гетерогеної системи, яка складається з близько розташованих гідрофобних та гідрофільних областей для зразків 1-7 були проведені СЕМ та ТЕМ електроно-мікроскопічні дослідження (рис. 26-28). При дослідженні даних зразків видно, що в зразку 1 (сухий композит) різнородні частинки утворюють композит, в якому частинки кремнезему в поліметилсилоксановій матриці розрізняються (рис. 26 а). В процесі перетирання зразку відбувається достатньо однорідний розподіл частинок. Подальше перетирання зразку 1 з невеликою кількістю (C_{H2O} = 100 мг/г) води зберігає однорідний розподіл частинок А-300 в ПМС (рис. 26 б, зразок 2), тобто гідратовані частинки кремнезему А-300 знаходяться всередині гідрофобної матриці ПМС. Розмір таких гідрофільних глобул складає 10-20 нм, що є близьким до розмірів первинних частинок нанокремнезему А-300 [4]. Підвищення механічного навантаження без зміни кількості води в зразку (рис. 26 в, зразок 3) не приводить до повної гомогенізації композитної системи. Проте, для зразків, отриманих при C_{H2O} = 200 мг/г, гетерогенні наноструктури в композиті не реєструються (зразки 4,5, рис. 26 г, д, відповідно), як і в зразках вихідних А-300 та ПМС (зразки 6,7, рис. 26 е, ж, відповідно). На рис. 28 показано наногетерогенні структури, що виникають у зразку 2 під впливом механічного навантаження, зняті при різному збільшенні.



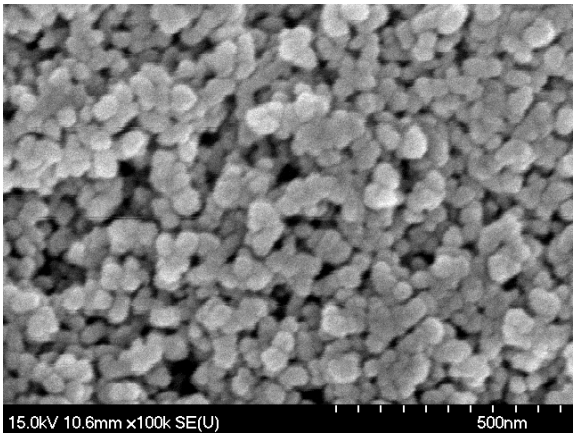
а



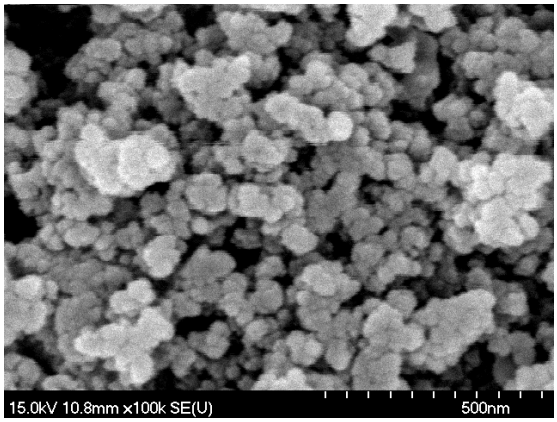
б



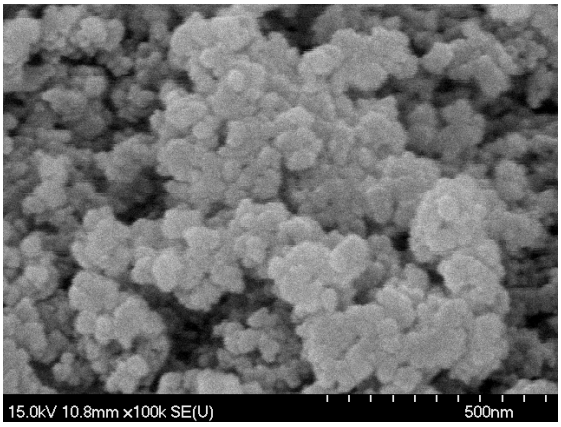
в



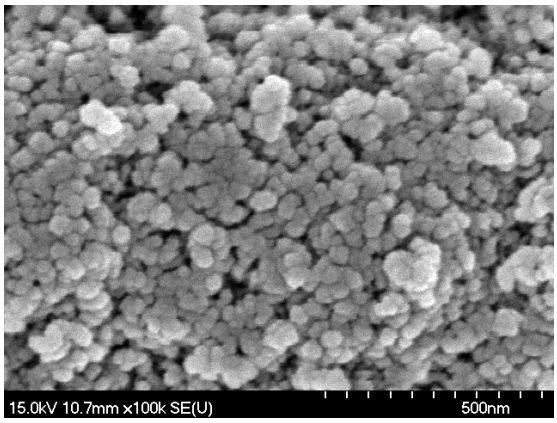
г



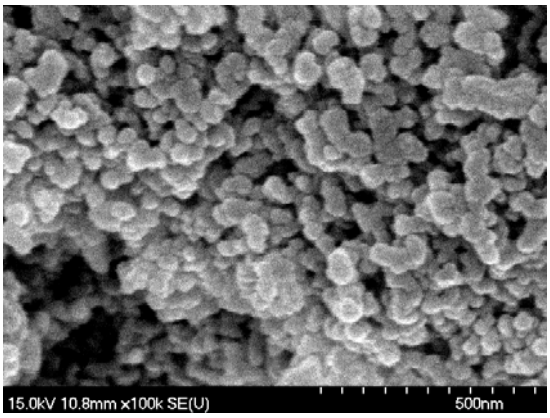
д



е

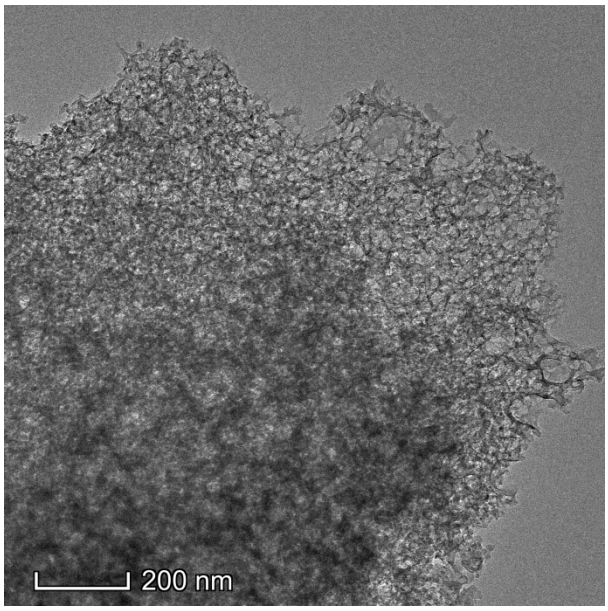


ж

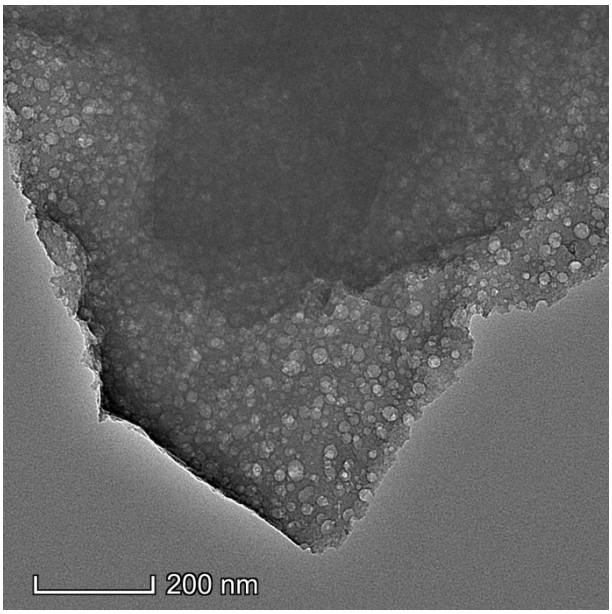


з

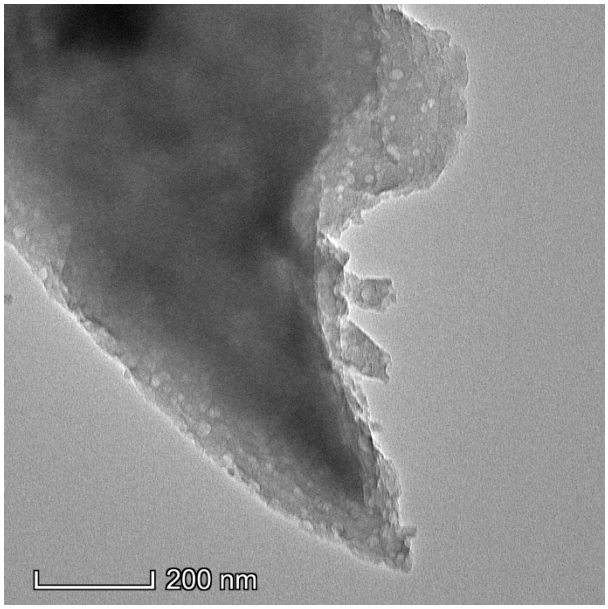
Рис. 26. СЕМ мікрофотографії зразків 1-7



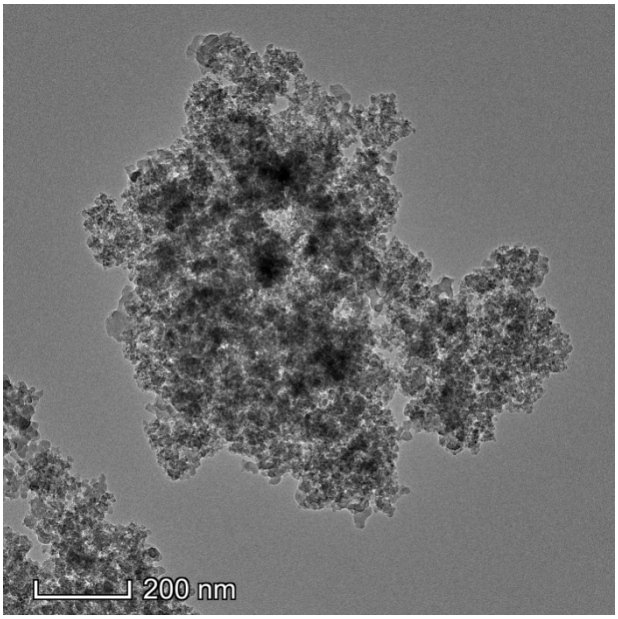
№1



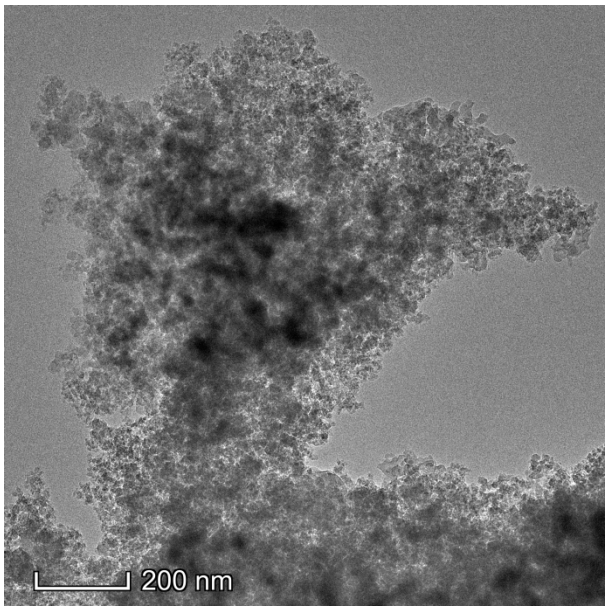
№2



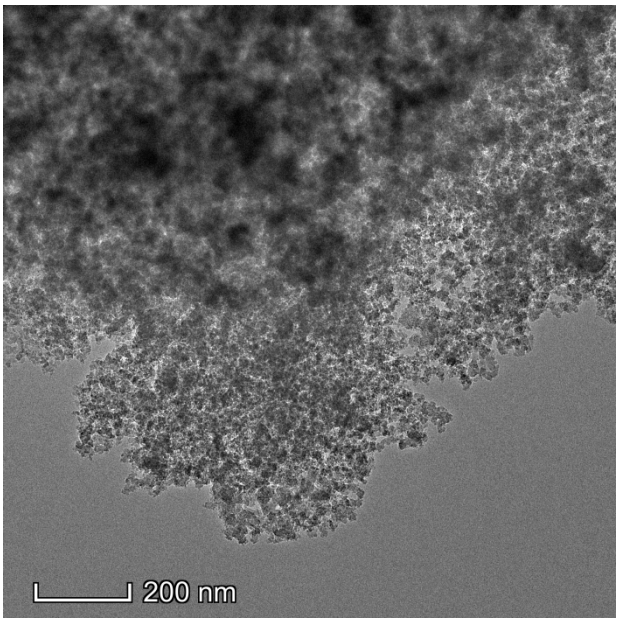
№3



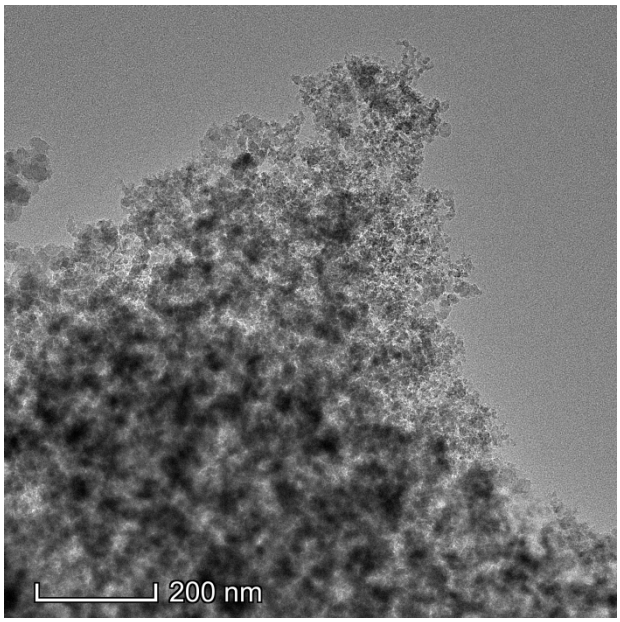
№4



№5



№6



№7

Рис. 27. ТЕМ мікрофотографії зразків 1-7

Слід відмітити, що отримання СЕМ та ТЕМ мікрофотографій пов’язане зі значними зовнішніми впливами на досліджуваний зразок. Їх отримують в умовах вакууму, коли вода, що присутня в зразку, перед вимірюванням випаровується. При цьому можливе часткове переструктуровування зразку за рахунок видалення з нього води, яка приймає участь в утворенні гетерогенних струкутр. А саме, області нанокоагуляції, що спостерігаються в зразках 2 та 3, можуть бути іншого розміру, ніж до вакуумування зразків. З іншої сторони, повна їх відсутність в зразках 4 та 5 не обов’язково свідчить про відсутність ефекту нанокоагуляції для цих зразків у вологому стані.

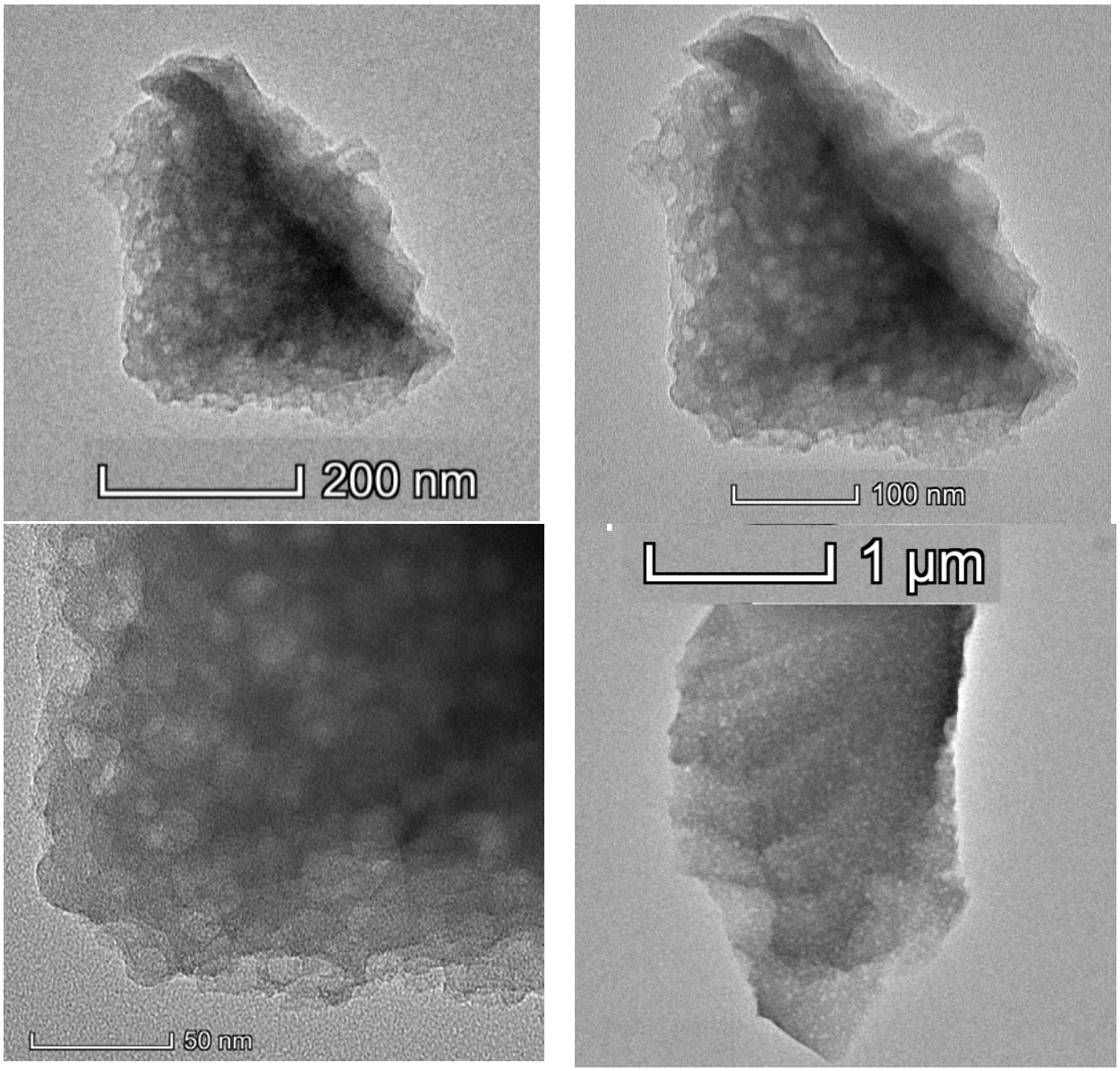


Рис. 28. ТЕМ мікрофотографії зразку 2, зняті при різному збільшенні

Отже, в умовах високої гідратованості поверхні міжфазна енергія води в міжчастинкових зазорах високодисперсних адсорбентів визначається морфологією міжчастинкового простору, а саме ефектом нанокоагуляції та впливом поверхні на формування впорядкованої сітки водневих зв`язків води в адсорбційному шарі. Оскільки твердий ПМС має більшу поверхню порівнянно з нанокремнеземом А-300, вода, яка заповнює міжчастинкові зазори ПМС, знаходиться у вигляді кластерів відносно меншого радіусу, ніж в А-300. При цьому гідрофільність (гідрофобність) матеріалу не є визначаючою для поверхні енергії кластерів води. Однак, якщо сильно гідратовані порошки ПМС та А-300 помістити в середовище слабополярного $CDCl_3$, то останній легко проникає в міжчастинкові зазори гідрофобного ПМС, витісняючи воду в пори більшого радіусу та значно важче – в міжчастинкові зазори гідрофільного А-300, що проявляється в сильній залежності величини міжфазної енергії від середовища для ПМС та слабкої для А-300.

ВИСНОВКИ

1. При додаванні до гідратованого гідрофільного високодисперсного кремнезему невеликої кількості гідрофобного поліметилсилоксану енергія зв'язування води підвищується тим сильніше, чим вище механічні навантаження, що використовуються при створені композитної системи. Імовірно, це обумовлено формуванням у водному середовищі, яке заповнює міжчастинкові зазори, простору розділених гідрофільних та гідрофобних агрегатів, для яких мінімальна вільна енергія системи знижується зі зростанням механічного навантаження.

2. Середовище слабополярного органічного розчинника – хлороформу, знижує енергію взаємодії води як в 6 % гелі ПМС, так і в композитних системах А-300/ПМС. Це пов`язано з частковим витісненням води з заповнених водою міжчастинкових зазорів в гідрофобній та гідрофільній компонентах композитної системи. При цьому зменшується величина хімічного зсуву міжфазної води, що свідчить про розупорядкованість її сітки водневих зв`язків. Відповідно, гідрофобний пористий ПМС або його суміш з пірогеним гідрофільним кремнеземом легко може бути переведена у водне середовище шляхом перетирання з рівною чи більшою за масою кількістю води.

3. Енергія зв`язування води з поверхнею визначається не її гідрофобними властивостями, а радіусами кластерів води, що знаходяться в міжчастинкових зазорах. В залежності від способу підготовки композитної системи ПМС/А-300, вода в міжчастинкових зазорах може знаходитись в слабозв`язаному або сильнозв`язаному станах. Рідке гідрофобне середовище може по-різному впливати на розмір кластерів адсорбованої води. При варіюванні співвідношення концентрацій компонентів вона може приводити як до зростання, так і до зменшення радіусів кластерів (зменшенню чи зростанню величини міжфазної енергії) адсорбованої води.

4. Сукупність отриманих експериментальних результатів можна пояснити тим, що в умовах високої гідратованості поверхні міжфазна енергія води в міжчастинкових зазорах високодисперсних адсорбентів визначається морфологією міжчастинкового простору, а саме ефектом нанокоагуляції та впливом поверхні на формування впорядкованої сітки водневих зв`язків води в адсорбційному шарі. Оскільки твердий ПМС має більшу поверхню порівнянно з нанокремнеземом А-300, вода, яка заповнює міжчастинкові зазори ПМС, знаходиться у вигляді кластерів відносно меншого радіусу, ніж в А-300. При цьому гідрофільність (гідрофобність) матеріалу не є визначаючою для поверхні енергії кластерів води. З іншого боку, якщо сильно гідратовані порошки ПМС та А-300 помістити в середовище слабополярного $CDCl_3$, то останній легко дифундує в міжчастинкові зазори гідрофобного ПМС, витісняючи воду в пори більшого радіусу та значно важче – в міжчастинкові зазори гідрофільного А-300, що проявляється в значній залежності величини γ_S від середовища для ПМС та слабкої для А-300.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки за конкурсним проектом цільової програми наукових досліджень НАН України (Договір №19).

Література

1. *Ulrich G.D.* Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flame // Combust. Sci. Technol. – 1971. – V.4. – P. 47–57.
2. *Stark W.J., Pratsinis S.E.* Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles // Powder Technol. – 2002. – V.126. – P. 103–108.
3. *Tsantilis S., Pratsinis S.E.* Soft- and hard-agglomerate aerosols made at high temperatures // Langmuir. – 2004. – V.20. – P. 5933–5939.

4. *Слинякова И.Б., Денисова Т.И.* Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка. – 1988. – с. 190.
5. *Shevchenko Y.N., Dushanin B.M., Yashinina N.I.* New silicon compounds– porous organosilicon matrics for technology and medicine // Silicon for chemistry industry. – 1996. – P. 114–166.
6. *Пат. RU 2111979* Гидрогели метилкремневой кислоты как адсорбенты среднемолекулярных метаболитов и способ их получения / *Шевченко Ю.Н., Душанин Б.М., Полянский А.В. Яшина Н.И.* – Опубл. 1998.
7. *Волохонский И.А., Покрасен Н.М., Туров В.В.* Селективная адсорбция белков плазмы крови кремнийорганическими адсорбентами // Укр. хим. журнал − 1992.− Вып.58, № 8. – С. 640-644.
8. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I et al.* Comparative characterization of polymethyl siloxane hydrogel and silylated fumed silica and silicagel // Journal of colloid and interface science. – 2007. − V.308, N 1.– P. 142–156.
9. *Michele Negri* Basic Characteristics of Aerosil // Technical Bulletin Pigments. – 2016. – N 11. – P. 1–72.
10. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка. 2003. – с. 416.
11. *Туров В.В., Геращенко И.И., Крупская Т.В., Суворова Л.А.* Нанохимия в решении проблем экзо- и эндоэкологии. Ставрополь: Зебра. 2017. – с. 315.
12. *Legrand A.P. (Ed.)* The surface properties of silicas. NY: Wiley. 1998. – p. 494.
13. FAO/WHO Codex Alimentarius Commission List of Additives Evaluated for their Safety-in-Use in Food CAC. Rome. 1978. – p. 90.
14. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V. et al.* Water interaction with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica // Langmuir. – 2018.– V.34. – P. 12145−12153.
15. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V. et al.* Blends of amorphous/crystalline and hydrophobic amorphous nanosilica // J. Non-Crystalline Solids. – 2018. – V.500. – P. 351−356.
16. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V. et al.* Effect of water content on the characteristics of Hydro-compacted nanosilica // Applied Surface Sci. − 2018. – V.459. – P. 171−178.
17. *Turov V.V., Gun'ko V.M., Pakhlov E.V. et al.* Influence of hydrophobic nanosilica and hydrophobic medium on water in hydrophilic components of complex systems // Colloid and Surf. A. – 2018. – V. 552.– P. 39−47.
18. *Nikolaev V.G.* Enterosgel: a novel organosilicon enterosorbent with a wide range of medical applications // Biodefence. – 2011. – P.199−221.
19. *Николаев В., Михайловский С., Гурина Н.* Современные энтеросорбенты и механизмы их действия // Эфферентная Терапия. – 2005. – Вып. 4. – С. 3−17
20. *Маев И.А., Шевченко Ю.Н., Петухов А.Б.* Клиническое применение препарата Энтеросгель у больных с патологией органов пищеварения. Новые подходы к терапии. Методические рекомендации. Москва. 2000. – с. 20.
21. *Turov V.V., Mironiuk I.F.* Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas // Colloid and Sirf. A – 1998. – V.134. – P. 257−263.
22. *Emsley J.W., Feenej J., Sutcliffe L.H.* High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. Oxford: Pergamon Press. 1965. – P. 60−111.
23. *Hindman J.C.* Proton resonance shift of water in the gas and liquid states // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 44. – P. 4582−4592.
24. *Kinney D.R., Chaung I-S., Maciel G.E.* Water and the silica surface as studied by variable temperature high resolution ^{1}H NMR // J. Am. Chem Soc. – 1993. – V.115. – P. 6786−6794.

25. *Turov V.V., Gun'ko V.M., Turova A.A. et al*. 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. – 2011. − V.390 – P. 48−55.
26. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V. et al*. Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions // J. Colloid and Interface Sci. – 2019. − V.541.– P. 213−225.
27. *Туров В.В., Гунько В.М.* Кластеризованная вода и пути ее использования. Київ: Наукова Думка. 2011. – с. 313.
28. *Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. Киев: Наукова думка. 2009. – с. 694.
29. *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. – P. 125−172.
30. *Gun'ko V.M., Turov V.V.* Nuclear magnetic resonance studies of interfacial. Phenomena, CRC Press, Boca Raton. 2013. – p. 1040.
31. *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 // Adsorption Sci. & Technol. – 2017. – V.36. – P. 300−310.
32. *Пат. UA 105151 U* Спосіб ущільнення нанокремнезему / Крупська Т.В., Туров В.В., Барвінченко В.М., Філатова К.О., Суворова Л.А., Картель М.Т. − Опубл. 2016.
33. *Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L.* Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ^{1}H NMR // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – V.3.– P. 3203−3207.
34. *Petrov O.V., Furó I.* NMR cryoporometry: Principles, applications and potential. // Progr. NMR Spectroscopy. – 2009. – V.54. – P. 97−122.
35. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. Москва: Наука.1978. – с. 495.
36. *Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. та ін.* Колоїдна хімія /за ред. М.О. Мчедлова-Петросяна 2-ге вид., випр. і доп. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна 2012. – с. 500.
37. *Дерягин Б.Д.* Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) // Успехи химии. – 2007. – Т.43, Вып. 3. – С. 675−721.
38. *Муллер В.М.* Теория обратимой коагуляции // Коллоидный журнал. – 1996. – Т.58, №5. – С. 634–647.
39. *Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия. 1971. – с. 192.
40. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсне системы. Москва: Химия. 1982. – с. 400.
41. *Chaplin M.F.* A proposal for structuring of water // Biophys. Chem. − 1999.− V. 83. − P. 211−221.
42. *Wiggins P.M., MacClement B.A.E.* Two states of water found in hydrophobic clefts: their possible contribution to mechanisms of cation pumps and other enzymes // Internat. Rev. Cytol. – 1987. – V. 108. – P. 249−303.

References

1. Ulrich G.D. Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flame. *Combust. Sci. Technol.* 1971. **4**: 47.
2. Stark W.J., Pratsinis S.E. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles. *Powder Technol.* 2002. **126**: 103.
3. Tsantilis S., Pratsinis S. E. Soft- and hard-agglomerate aerosols made at high temperatures. *Langmuir.* 2004. **20**: 5933.

4. *Slynyakova I.B., Denisova T.I.* Silicaorganic sorbents: recieve, properties, application. Kiev: Naukova dumka. 1988: 190. [in Russian].
5. Shevchenko Y.N., Dushanin B.M., Yashinina N.I. New silicon compounds– porous organosilicon matrics for technology and medicine. *Silicon for chemistry industry*. 1996. p.114.
6. Patent RU 2111979. Shevchenko Yu.N., Dushanin B.M., Polyanskiy A.V., Yashyna N.I. Methylsilics acid hydrogels as sorbents midlmolecular methabolites and method of its recieved. 1998. [in Russian].
7. Volokhonskiy I.A., Pokrasen N.M., Turov V.V. Selective adsorbtion of blood plasma proteins using silicaorganic sorbents. *Ukr. him. gurnal*. 1992. **58**(8): 640. [in Russian].
8. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Gerashchenko I.I., Turova A.A., Mironyuk I.F., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W. Comparative characterization of polymethyl siloxane hydrogel and silylated fumed silica and silicagel. *Journal of colloid and interface science*. 2007. **308**(1): 142.
9. Michele Negri. Basic Characteristics of Aerosil in Technical Bulletin Pigments. 2016. **11**: 1.
10. Chuiko A.A. (Ed.) Medical chemistry and clinical application of silica. Kiev: Naukova Dumka. 2003: 416. [in Russian].
11. *Turov V.V., Gerashenko I.I., Krupskaya T.V., Suvorova L.A*. Nanochemistry in decision of endo- and ekzoekology problems. Stavropol: Zebra. 2017: 315.[in Russian].
12. *Legrand A.P. (Ed.)* The surface properties of silicas. NY: Wiley. 1998: 494.
13. FAO/WHO Codex Alimentarius Commission List of Additives Evaluated for their Safety-in-Use in Food CAC. Rome. 1978: 90.
14. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V., Krupska T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T., Charmas B. Water interaction with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. *Langmuir.* 2018. **34**:12145.
15. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V., Matkovsky E.M., Krupska T.V., Kartel M.T., Charmas B. Blends of amorphous/crystalline and hydrophobic amorphous nanosilica. *J. Non-Crystalline Solids.* 2018. **500:** 351.
16. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V., Krupska T.V., Charmas B. Effect of water content on the characteristics of Hydro-compacted nanosilica. *Applied Surface Sci*. 2018. **459**: 171.
17. Turov V.V., Gun'ko V.M., Pakhlov E.V., Krupska T.V., Tsapko M.D., Charmas B., Kartel M.T. Influence of hydrophobic nanosilica and hydrophobic medium on water in hydrophilic components of complex systems. *Colloid and Surf. A*. 2018. **552**: 39.
18. Nikolaev V.G. Enterosgel: a novel organosilicon enterosorbent with a wide range of medical applications. *Biodefence.* 2011. p.199.
19. Nikolaev V., Mikhalovsky S., Gurina N. Modern enterosorbents and mechanisms of their action. *Efferentnaya Therapiya.* 2005. **4**: 3.[in Russian].
20. *Maev I.A., Shevchenko Yu.N., Petukhov A.B.* Clinical use of the drug Enterosgel in patients with pathology of the digestive system. New approaches to therapy. Guidelines. Moscow. 2000. [in Russian].
21. Turov V.V., Mironiuk I.F. Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas. *Colloid and Sirf. A*. 1998. **134**: 257.
22. *Emsley J.W., Feenej J.,* Sutcliffe L.H. High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. Oxford: Pergamon Press. 1965. p. 60.
23. Hindman J.C. Proton resonance shift of water in the gas and liquid states. *J. Chem. Phys*. 1966. **44**: 4582.
24. Kinney D.R., Chaung I-S., Maciel G.E. Water and the silica surface as studied by variable temperature high resolution ^{1}H NMR. *J. Am. Chem Soc*. 1993. **115**: 6786.

25. 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.* 2011. **390**: 48.
26. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Protsak I.S., Borysenko M.V., Pachlov E.M. Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions. *J. Colloid and Interface Sci*. 2019. **541**: 213-225.
27. *Turov V.V., Gun'ko V.M.* Clustered water and ways of its application. Kiev: Naukova dumka. 2010: 313. [in Russian].
28. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Gorbik P.P.* Water at interface. Kiev: Naukova dumka. 2009: 694. [in Russian].
29. 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.
30. *Gun'ko V.M., Turov V.V.* Nuclear magnetic resonance studies of interfacial. Phenomena, CRC Press, Boca Raton. 2013: 1040.
31. 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. *Adsorption Sci. & Technol*. 2017. **36**: 300.
32. Patent UA 105151. Krupska T.V., Turov V.V., Barvinchenko V.M., Filatova K.O., Suvorova L.A., Kartel M.T. The method of nanosilica compaction. 2016. [in Ukrainian].
33. Aksnes D.W., Forl K., Kimtys L. Pore size distribution in mesoporous materials as studied by ^{1}H NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2001. **3**: 3203.
34. Petrov O.V., Furó I. NMR cryoporometry: principles, applications and potential. *Progr. NMR Spectroscopy*. 2009. **54**: 97.
35. *Glushko V.P. (Eds)* Thermodynamic properties of individual substances. Moscow: Nauka.1978: 495. [in Russian].
36. Mchelovodov–Petrosyan M.O., Lebid V.I., Glazkova O.M., Lebid O.V. Colloidal chemistry. Kharkiv: KhNU by V.N. Karazina. 2012: 500. [in Ukrainian].
37. Deryagin B.D. Stability of colloidal systems (theoretical aspect). *Advances in chemistry*. 2007. **43**(3): 675.
38. Muller V.M. The theory of reversible coagulation. *Colloid journal*. 1996. **58**(5): 634.
39. *Efremov I.F.* Periodic colloidal structures. Leningrad: Khimiya. 1971: 192. [in Russian].
40. *Frolov Yu.G.* Colloidal chemistry course. Surface phenomena and disperse systems. Moscow: Khimiya. 1982: 400. [in Russian].
41. Chaplin M.F. A proposal for structuring of water. *Biophys. Chem*. 1999. **83**: 211.
42. Wiggins P.M., MacClement B.A.E. Two states of water found in hydrophobic clefts: their possible contribution to mechanisms of cation pumps and other enzymes. *Internat. Rev. Cytol*. 1987. **108**: 249.

СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА И КРЕМНЕЗЕМА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Т.В. Крупская, В.М. Гунько, И.С. Процак, И.И. Геращенко, А.П. Головань, Н.Ю. Клименко, В.В. Туров, Н.Т. Картель

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, НАН Украины, Киев 03164, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, Украина, e-mail: krupska@ukr.net

Исследовано формирование композитной системы на основе равных количеств гидрофобного, пористого полиметилсилоксана и гидрофильного нанокремнезема А-300. Показано, что при формировании композитной системы удельная поверхность материала существенно снижается, что связано с тесным контактом между гидрофобными и гидрофильными частицами. При добавлении к композитной системе воды, в процессе гомогенизации в условиях дозированного механической нагрузки, проявляется эффект нанокоагуляции – формирование наноразмерных частиц гидратированного кремнезема внутри полиметилсилоксановой матрицы, регистрируемых на ТЭМ-микрофотографиях. При измерении величины межфазной энергии ПМС и композита ПМС/А-300 методом низкотемпературной 1Н ЯМР-спектроскопии, установлено, что эффект нанокаоагуляции проявляется в уменьшении (по сравнению с исходным ПМС) энергии взаимодействия воды с поверхностью композита, полученного в условиях малых механических нагрузок и его рост при использовании высоких механических нагрузок.

В процессе работы изучено связывание воды в гетерогенных системах, содержащих ПМС, пирогенный нанокремнезем (А-300), воду и поверхностно-активные вещества – декаметоксин (ДМТ). Композитные системы создавались при использовании дозированных механических нагрузок. Показано, что при заполнении межчастичных зазоров ПМС способом гидроуплотнения, межфазная энергия воды в межчастичных зазорах гидрофобного ПМС при одинаковой гидратованости вдвое превосходит межфазную энергию воды в гидрофильном кремнеземе А-300. Это связано с меньшими линейными размерами межчастичных зазоров в ПМС по сравнению с А-300. В композитной системе, А-300/ПМС/ДМТ/H_2O наблюдаются неаддитивности роста энергии связывания воды, которые, вероятно, обусловлены формированием, под воздействием механической нагрузки в присутствии воды, микрогетерогенных участков, состоящих преимущественно из гидрофобного и гидрофильного компонентов (микрокоагуляция). Таким образом, с помощью механических нагрузок можно управлять адсорбционными свойствами композитных систем и создавать новые материалы, имеющие уникальные адсорбционные свойства.

Ключевые слова: гидрофильный кремнезем, полиметилсилоксан, композитные системы, низкотемпературная ЯМР-спектроскопия, сильно- и слабосвязанная вода, сильно- и слабоасоциированная вода, механоактивация, гидратация, микрокоагуляция

PROPERTIES OF COMPOSITE SYSTEMS BASED ON POLYMETHYLSILOXANE AND SILICA IN THE WATER ENVIRONMENT

Krupska T.V., Gun'ko V.M., Protsak I.S., Gerashchenko I.I., Golovan A.P., Klymenko N.Yu., Turov V.V., Kartel M.T.

Institute of Surface Chemistry. O.O. Chuyka, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv 03164, 17 Generala Naumova Street, Kyiv, Ukraine, e-mail: krupska@ukr.net

The formation of a composite system based on equal amounts of hydrophobic, porous polymethylsiloxane and hydrophilic nanosilicon A-300 was studied. It is shown that during the formation of a composite system the specific surface of the material is significantly reduced, which is due to the close contact between hydrophobic and hydrophilic particles. When water is added to the composite system, in the process of homogenization under conditions of dosed mechanical loading, the effect of nanocoagulation is manifested – the formation of nanosized particles of hydrated silica inside the polymethylsiloxane matrix, recorded on TEM microphotographs. When measuring the value of the interfacial energy of PMS and PMS/A-300 composite by low-temperature 1H NMR spectroscopy, it was found that the effect of nanocoagulation is manifested in a decrease (compared to the original PMS) energy of water interaction with the surface of the composite obtained under small mechanical conditions. its growth when using high mechanical loads.

In the process, the binding of water in heterogeneous systems containing PMS, pyrogenic nanosilica (A-300), water and surfactants – decamethoxine (DMT) was studied. Composite systems were created using metered mechanical loads. It is shown that when filling the interparticle gaps of PMS by the method of hydrosealing, the interphase energy of water in the interparticle gaps of hydrophobic PMS with the same hydration is twice the interfacial energy of water in hydrophilic silica A-300. This is due to the smaller linear dimensions of the interparticle gaps in PMS compared to A-300. In the composite system, A-300/PMS/DMT/H_2O there are non-additive growth of binding energy of water, which is probably due to the formation, under the influence of mechanical stress in the presence of water, microheterogeneous areas consisting mainly of hydrophobic and hydrophilic components (microcoagulation). Thus, with the help of mechanical loads, you can control the adsorption properties of composite systems and create new materials with unique adsorption properties.

Keywords: hydrophilic silica, polymethylsiloxane, composite systems, low-temperature NMR spectroscopy, strongly and weakly bound water, strongly and weakly associated water, mechanoactivation, hydration, microcoagulation