

Т.В. Крупська, В.М. Гунько, Л.С. Андрійко, Н.В. Єлагіна, В.В. Туров

Кластеризація води в міжчастинковому просторі гідрофобного нанокремнезему АМ-1

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України, Київ, Україна, krupska@ukr.net

Методом ^1H ЯМР спектроскопії було досліджено процеси, що відбуваються в гідратованих порошках і концентрованих суспензіях гідрофобного кремнезему. Показано, що суміш метилкремнезему та води при гідратованості менше 1 г/г являє собою вологий порошок, де вода знаходиться у вигляді субмікронних кластерів, що заповнюють міжчастинкові проміжки нанокремнезему, а міжфазна енергія прямопропорційна кількості води, що додається. Виявлено, що при великих концентраціях води відбувається спонтанне збільшення розміру водних структур, яке супроводжується різким зменшенням міжфазної енергії, що може відобразити зникнення вузьких міжчастинкових зазорів або заповнення їх повітрям. В роботі показано, що водні суспензії АМ-1 легко змішуються із слабополярним органічним розчинником хлороформом, формуючи стійку суспензію, де кількість води та хлороформу може бути близьким. Виявлено, що водна суспензія метилкремнезему має високі тиксотропні властивості, які залежать від часу та від величини прикладених механічних навантажень.

Ключові слова: ^1H ЯМР-спектроскопія, гідрофобний кремнезем, тиксотропія, механічні навантаження.

Подано до редакції 16.10.2020; прийнято до друку 15.01.2021.

Вступ

Гідрофобними речовинами прийнято вважати речовини, для яких крайовий кут сферичної водяної краплі на її поверхні більше або дорівнює 90° . При цьому слід враховувати, що велике значення має вплив газоподібної фази (повітря або насичені пари рідини), яка може створювати локалізовані на межі розділу фаз рідина/тверде тіло прошарки газу або субмікронні газові бульбашки. Даному процесу сприяє висока (в порівнянні з об'ємом) вільна енергія прошарку води, що межує з гідрофобною поверхнею [1-6]. Прагнення до мінімального значення ентальпії сильноасоційованого водного середовища може частково компенсуватися появою на поверхні порожнин, які легко заповнюються повітрям, що дифундує по поверхні або розчинене у водному середовищі [7-9]. У випадку, коли гідрофобна речовина являє собою сукупність частинок з високою питомою поверхнею, міжфазні взаємодії на межі

твердої, рідкої і газоподібної фаз можуть впливати на взаємодію між собою твердих частинок, що відображається на стані колоїдної системи, зокрема її в'язкості та тиксотропних властивостях [10, 11].

Вивчити вплив гідрофобної поверхні на термодинамічні параметри води, що межує з нею, можна шляхом дослідження композитної системи, яка складається з високодисперсної гідрофобної речовини, де міжчастинкові порожнини заповнені водою. В роботах [12-15] було показано, що перевести порошкоподібні гідрофобні речовини різної хімічної природи у водне середовище можна шляхом його розтирання з водою в порцеляновій або агатовій ступці. При цьому під впливом механічного навантаження відбувається видалення повітря з міжчастинкових проміжків і заміщення їх водою. Якщо процес механоактивації проводити досить довго, то практично все повітря видалається з міжчастинкових проміжків, а гідрофобний порошок повністю змочується водою за умови, що кількість води більша або дорівнює масі порошку. Зручним

методом вимірювання характеристик граничних шарів води в концентрованих водних суспензіях або гідратованих порошках є метод низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії [16-20]. За допомогою якого шляхом вимірювання депресії температури замерзання води, отримані на основі температурних залежностей інтенсивності сигналу незамерзаючої води при $T < 273\text{ K}$ можуть бути розраховані зміни вільної енергії Гіббса (ΔG) води в адсорбційному шарі, концентрація сильно- і слабозв'язаної води (C_{uw}^S та C_{uw}^W , відповідно) та величина міжфазної енергії (γ^S), що дорівнює сумарному зниженню вільної енергії води, зумовленого міжфазною взаємодією. Додаткову інформацію можна отримати на основі величини хімічного зсуву води, який в першу чергу залежить від ступеня впорядкованості сітки водневих зв'язків.

Таким чином, метою цієї роботи було вивчення процесів, що відбуваються в гідратованих порошках і концентрованих суспензіях метилкремнезему при збільшенні кількості води, що вводиться в колоїдну систему з використанням механічних навантажень.

I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали

Для досліджень використовували метилкремнезем АМ-1, одержаний шляхом модифікування високодисперсного кремнезему марки А-300 хімічним прищепленням до поверхні диметилхлорсилану (м. Калуш, Україна). Зволоження кремнезему проводили шляхом додавання води до наважки (0,5 г) АМ-1. Суміш перетирали до утворення однорідного порошку, що не містить фази рідкої води. Час гомогенізації збільшувався з ростом вмісту води і становив від 3 хв при гідратованості $h = 0,33$ г/г до 15 хв при $h = 1$ г/г. Зразки, що містять $h = 2$ і 3 г/г води готували на основі зразка з $h = 1$ г/г води. При цьому формувались концентровані суспензії АМ-1 у воді.

1.2. ^1H ЯМР-спектроскопія.

Спектри ЯМР реєстрували на ЯМР-спектрометрі високої роздільної здатності (Varian "Mercury") з робочою частотою 400 МГц. Використовували вісім 60° зондуючих імпульсів, тривалістю 1 мкс при ширині смуги 20 кГц. Температура в датчику регулювалася термоприставкою Bruker VT-1000 з точністю ± 1 град. Інтенсивності сигналів визначалися шляхом вимірювання площі піків з використанням процедури розкладання сигналу на його складові в припущенні гауссівської форми сигналу і оптимізації нульової лінії та фази з точністю, яка для добре розділених сигналів була не нижче 5 %, а для сигналів, що перекриваються, ± 10 %. Для запобігання переохолодженню води в досліджуваних об'єктах, вимірювання концентрації незамерзаючої води проводили при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до температури 210 К. Температурні залежності інтенсивності сигналів ЯМР проводили в автоматизованому циклі, коли час витримування зразка при постійній

температурі становив 9 хв, а час вимірювання – 1 хв. Вимірювання хімічного зсуву адсорбованої води проводилося по відношенню до сигналу адсорбованого метану, який використовувався в якості газоподібного середовища.

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

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

де числовий коефіцієнт являє собою параметр, що пов'язаний з температурним коефіцієнтом зміни вільної енергії Гіббса для льоду [21]. Тоді відповідно до методики, детально описаної в [15-19], можуть бути розраховані кількості сильно- і слабозв'язаної води (SBW і WBW, відповідно), а також термодинамічні характеристики цих шарів.

Якщо в колоїдній системі загальний вміст води істотно перевершує сумарний об'єм пор (міжчастинкових порожнин), то частина води може знаходитися у вільному стані, коли молекули води не «відчувають» збурюючого впливу з боку поверхні частинки. Точно визначити кількість «об'ємної» води складно, тому вважаємо об'ємною ту частину води, яка відповідає гідратованості $h > 1,5$ г/г.

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

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

де $C_{uw}^{\max} = 1,5$ г/г.

Величина міжфазної енергії є зручним параметром, який дозволяє порівнювати енергію зв'язування води в різних системах, особливо, якщо кількість води в них однакова.

Для визначення геометричних розмірів нанорозмірних агрегатів рідини, обмежених твердою поверхнею, може бути використано рівняння Гіббса-Томсона [22, 23], що зв'язує радіус сферичних або циліндричних пор (R) з величиною депресії температури замерзання:

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

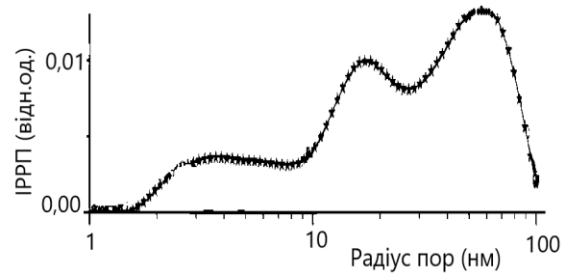
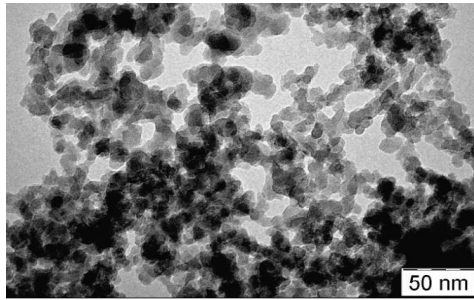
де $T_m(R)$ – температура плавлення льоду, локалізованого в порах радіусом R , $T_{m,\infty}$ –

температура плавлення об'ємного льоду, ρ – густина твердої фази, σ_{sl} – енергія взаємодії твердого тіла з рідиною та ΔH_f – об'ємна ентальпія плавлення.

агреговані в агломерати мікронного розміру. На ТЕМ мікрофотографіях видно його наноструктуру (рис. 1а). Основою є первинні частинки, радіус яких становить 10 - 20 нм. Завдяки сильній міжчастинковій взаємодії вони формують агрегати, проміжки між якими утворюють вторинну пористу структуру. Дані низькотемпературної адсорбції азоту дозволяють отримати розподіл по радіусах вторинних пор (міжчастинкових проміжків)

II. Результати та їх обговорення

Гідрофобний нанокремнезем являє собою дрібнодисперсний порошок, частинки якого



а

б

Рис. 1. ТЕМ мікрофотографія (а) та розподіл пор по радіусах (б) вихідного (без гідрошульнення) нанокремнезему АМ-1.

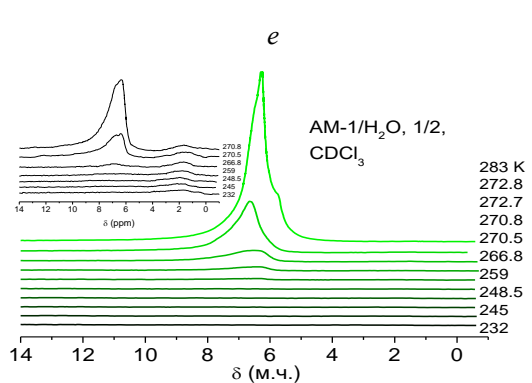
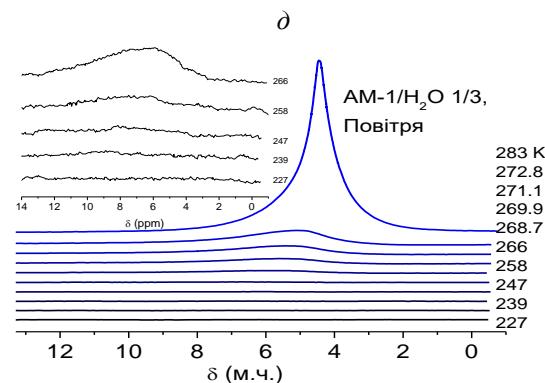
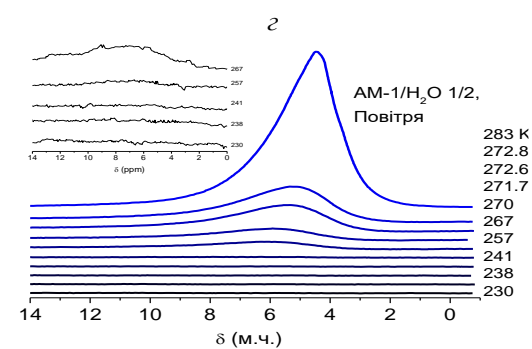
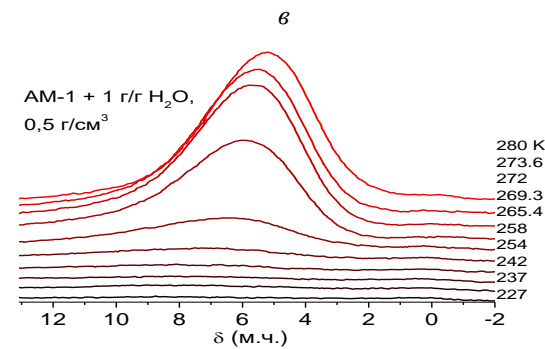
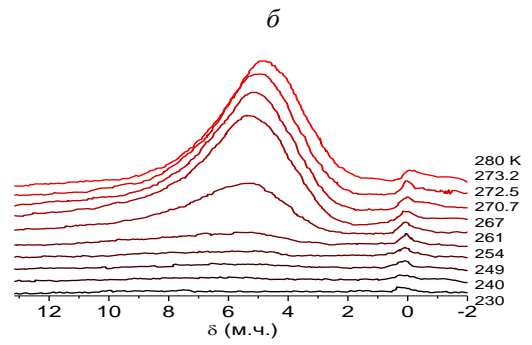
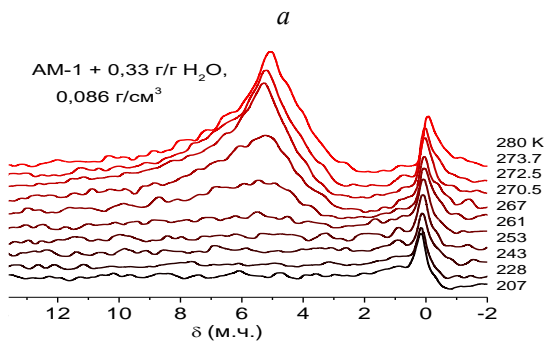


Рис. 2. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води в міжчастинкових порожнинах метилкремнезему АМ-1.

гідрофобного нанокремнезему (рис. 1б). У цих проміжках може адсорбуватися повітря, органічні речовини, а під впливом механохімічної активації і водні поліасоціати, які знаходяться у вигляді нанорозмірних кластерів або повністю заповнюють міжчастинковий простір. На кривих розподілу пор по радіусах спостерігаються три максимуми, що відповідають порам $R = 3,5; 10,5$ і 60 нм. Найбільший об'єм мають пори з $R = 60$ нм.

Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води в міжчастинкових порожнинах метилкремнезему АМ-1 при різній гідратованості поверхні наведені на рис. 2. Для більш точного визначення величини хімічного зсуву міжфазної води, вимірювання проводили в середовищі газоподібного метану, який спостерігався в спектрах при $\delta_{\text{H}} = 0$ м.ч. Хімічний зсув води, зв'язаної в міжчастинкових проміжках АМ-1 становить $5-6$ м.ч., що свідчить про формування впорядкованих кластерів, в яких кожна молекула води бере участь у формуванні в середньому трьох водневих зв'язків з своїми сусідами [16-19]. Зі зниженням температури хімічний зсув води збільшується, що може бути пов'язано зі зростанням впорядкованості сітки водневих зв'язків.

Для зразка, що містить 2 г/г води вимірювання проводили також в середовищі дейтерохлороформу (рис. 2e). Метою експерименту було з'ясувати, якою мірою слабополярний органічний розчинник може проникати в водну суспензію АМ-1 і впливати на параметри зв'язування води. При цьому в спектрах води, крім основного сигналу сильноасоційованої води (SAW) з хімічним зсувом $\delta_{\text{H}} = 6,5$ м.ч., фіксувався слабоінтенсивний сигнал слабоасоційованої води (WAW) з хімічним зсувом $\delta_{\text{H}} = 1,5$ м.ч., інтенсивність якого слабо змінюється з температурою. Як було показано в [15-18], цей тип міжфазної води зумовлений появою поблизу поверхні дисперсних частинок шару хлороформу з підвищеною розчинюючою здатністю по відношенню до води. Така вода слабоасоційована і практично не утворює водневих зв'язків з іншими молекулами.

Зниження температури викликає часткове замерзання міжфазної води, причому вона практично вся замерзає при температурах $T > 240$ К. Хімічний зсув такої води не перевищує $\delta_{\text{H}} = 7$ м.ч. Температурні залежності хімічного зсуву води в зразках, що розрізняються її вмістом, наведені на рис. 3. Для зразків з різним значенням h , вид залежностей дещо відрізняється. Найменші зміни хімічного зсуву спостерігаються для зразка гідратованого кремнезему, що містить $h = 0,33$ г/г води. На інших залежностях спостерігаються ділянки з високим ($\delta_{\text{H}} > 7$ м.ч.) значенням хімічного зсуву. Води з такими високими значеннями хімічного зсуву дуже мало і вона спостерігається лише при високій чутливості ЯМР-спектрометра при низьких температурах. Згідно з результатами вивчення хімічного зсуву гексагонального льоду [24] для тетракоординованої води його значення становить $\delta_{\text{H}} = 7$ м.ч. Тому незначну частину міжфазної води в заморожених композитах АМ-1/вода можна віднести

до тієї, що входить до складу невеликих кластерів, які містять сольватовані протони [25]. Ймовірно, такі кластери локалізовані поблизу залишкових гідроксильних груп, недоступних для диметилдихлорсилану в процесі хімічного модифікування.

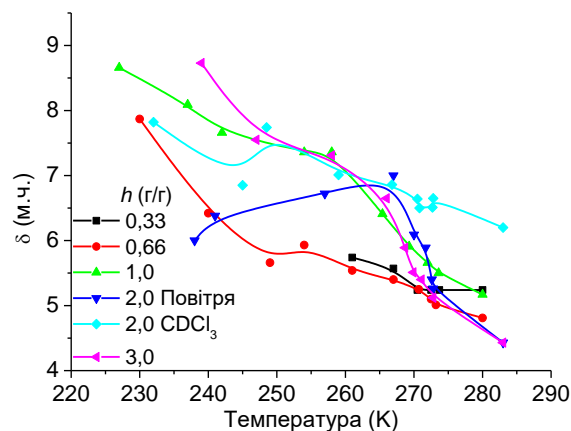


Рис. 3. Температурні залежності хімічного зсуву адсорбованої води для гідратованих гідрофобних кремнеземів марки АМ-1, що відрізняються концентрацією води в міжчастинковому просторі.

На рис. 4 наведені температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), побудовані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б) залежність зміни міжфазної енергії від кількості адсорбованої води (в) та розподіл по радіусах кластерів адсорбованої води для гідратованих порошків і концентрованих водних суспензій метилкремнезему АМ-1, а в табл. 1 – характеристики шарів міжфазної води. У випадку, коли гідратованість зразків $h \leq 1$ г/г, система являє собою гідратований порошок АМ-1, а при великих концентраціях води – водну суспензію.

Як впливає з одержаних результатів, характеристики шарів зв'язаної води для гідратованих порошків ($h \leq 1$ г/г) сильно відрізняються від характеристик водних суспензій. Для гідратованих порошків АМ-1, з ростом вмісту води збільшується концентрація сильно- і слабозв'язаної води, міжфазної енергії і величини максимального зниження вільної енергії Гіббса в шарі сильнозв'язаної води (ΔG^s). Зростає також насипна густина гідратованого порошку метилкремнезему (табл. 1) і частка води, що входить до складу кластерів з радіусом $R > 20$ нм (рис. 4e). Ці процеси можуть пояснюватися переходом води з об'ємного в термодинамічно нестійкий кластеризований стан під впливом механічного навантаження. Витрати механічної енергії пов'язані з подрібненням початково суцільного водного середовища на сукупність субмікронних крапель, локалізованих в міжчастинковому просторі метилкремнезему, і оточених гідрофобною оболонкою, що складається з твердих частинок, які перешкоджають їх об'єднанню в більш протяжні водні структури.

При переході до водних суспензій ($h > 1$ г/г) різко зменшується кількість сильнозв'язаної води та

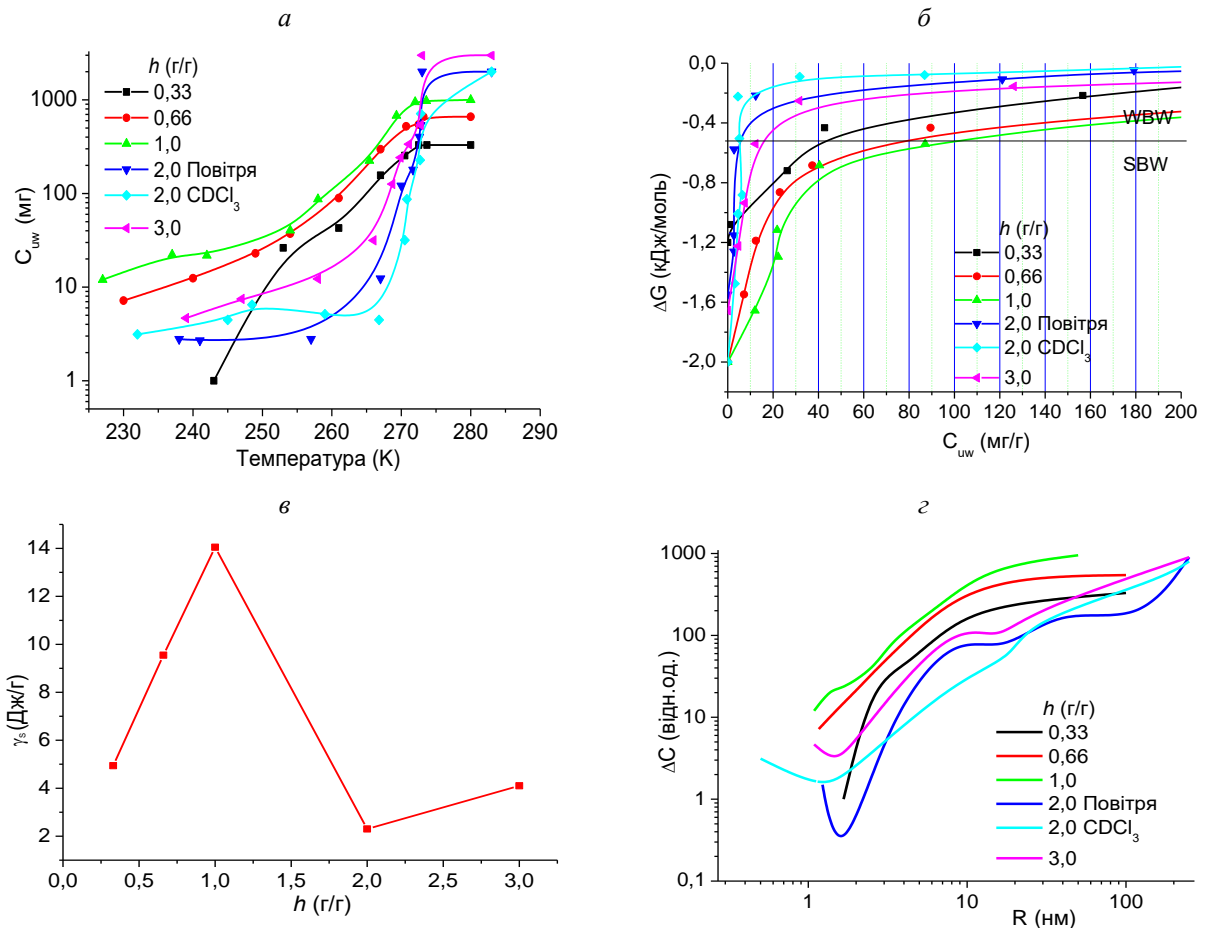


Рис. 4. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), побудовані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б) залежність зміни міжфазної енергії від кількості адсорбованої води (в) і розподілу по радіусах кластерів адсорбованої води для гідратованих порошків метилкремнезему АМ-1 (з).

Таблиця 1

Характеристики шарів незамерзаючої води в гідратованих порошках метилкремнезему АМ-1 з різним вмістом води

h , г/г	C_d , г/см ³	$C_{ув}^S$, мг/г	$C_{ув}^W$, мг/г	ΔG^S , кДж/моль	γ^S , Дж/г
0,33	0,32	50	280	-1,2	5,0
0,66	0,54	80	580	-2,0	9,6
1,0	1,00	110	890	-2,0	14,0
2,0		8	1492	-1,5	2,3
2,0(CDCl ₃)		9	1491	-2,0	1,7
3,0		15	1485	-1,7	4,2

міжфазної енергії (табл. 1, рис. 4в). Відповідно, зменшується частка води, що входить до складу малих кластерів (рис. 4з). Це може бути пов'язано зі зміною фазового стану колоїдної системи. Якщо в гідратованих порошках вода знаходиться у вигляді кластерів, розділених гідрофобними частинками, то зі збільшенням кількості води з'являється можливість для формування протяжної водної фази, яка для частинок гідрофобного кремнезему відіграє роль дисперсійного середовища. При цьому відбувається спонтанне зниження вільної енергії води за рахунок зменшення її поверхні – сукупність субмікронних кластерів переходить в стан мікрокрапель або суцільного водного середовища. Тоді порожнини між

нанорозмірними частинками кремнезему знову можуть заповнюватися повітрям або ж конфігурація міжчастинкового простору змінюється таким чином, щоб забезпечувався максимальний контакт між гідрофобними частинками за рахунок ванн-дер-ваальсових взаємодій.

Водна суспензія містить 2 г/г води і являє собою густу пасту, проте добре змішується зі слабополярним, погано розчинним у воді хлороформом. При цьому паста розріджується, але не розшаровується та існує у вигляді суспензії, що містить близькі кількості хлороформу і води. Відповідно до даних табл. 1, додавання хлороформу приводить до істотного (від 2,3 до 1,7 Дж/г)

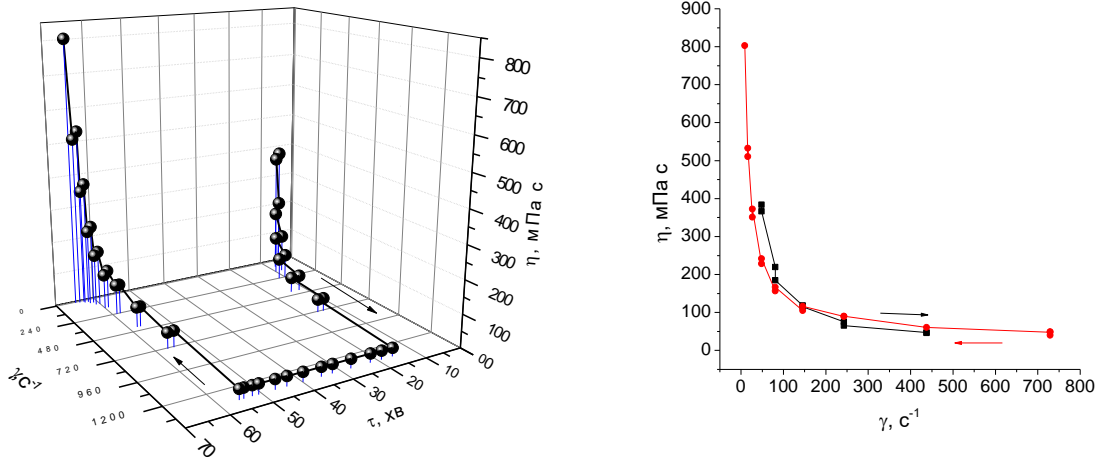


Рис. 5. Зміни в'язкості 15 % суспензії метилкремнезему АМ-1 під впливом механічних навантажень.

зниження міжфазної енергії води, що свідчить про заміщення хлороформом деякої кількості міжчастинкових порожнин, які були зайняті водою.

Водна суспензія гідрофобного кремнезему є складною нерівноважною системою, яка або сама, або під впливом зовнішніх навантажень може змінювати свій фазовий стан. Ці процеси можна реєструвати шляхом вимірювання в'язкості суспензії під впливом механічних навантажень, що створюються в циліндричній вимірювальній комірці динамічного вимірювача в'язкості Реотест 2.1 в діапазоні швидкостей зсуву від 9 до 1312 с⁻¹. Для визначення тиксотропних властивостей суспензій реологічні вимірювання були виконані при поступовому збільшенні швидкості зсуву та витримуванні при максимальній швидкості зсуву (1312 с⁻¹) до постійної в'язкості та накопичення ступеня зменшення швидкості зсуву. Результати представлені у вигляді тривимірних графіків залежностей ефективної в'язкості від швидкості зсуву та часу. На рис. 5 наведено криві зміни в'язкості від часу в залежності від швидкості обертання робочого циліндра. Вимірювання проводили для зразку суспензії кремнезему АМ-1, що містить 15 % твердої фази.

Початкова в'язкість суспензії становить 380 мПа*с при малому числі обертів рухомого циліндра. По мірі зростання навантаження (число обертів 1200 с⁻¹) динамічна в'язкість зменшується до 70 мПа*с. З часом в'язкість суспензії не змінюється, при збереженні швидкості обертання робочого циліндра. Зменшення навантаження до початкового значення супроводжується зростанням в'язкості, яка може вдвічі перевищувати початкову в'язкість суспензії. Таким чином, суспензія гідрофобного кремнезему у воді має високі тиксотропні властивості, які залежать від часу та величини прикладеного механічного навантаження. Основою ефекту є можливість реорганізації структури міжчастинкових агрегатів, яка прагне забезпечити мінімальне значення вільної енергії гетерогенної системи.

Висновки

Під впливом механічного навантаження суміш, що складається з гідрофобного порошку метилкремнезему АМ-1 та води ($h \leq 1$ г/г) може перетворюватися у вологий порошок, в якому вода локалізована у вигляді субмікронних кластерів, що заповнюють міжчастинкові проміжки кремнезему. При цьому міжфазна енергія прямо пропорційна кількості води, що додається.

При великих концентраціях води відбувається спонтанне збільшення розміру водних структур, яке супроводжується різким зменшенням міжфазної енергії, що може свідчити про схлопування вузьких міжчастинкових порожнин або заповнення їх повітрям.

Водні суспензії АМ-1 легко змішуються зі слабополярним органічним розчинником – хлороформом, формуючи стійку суспензію, в якій кількість води і хлороформу можуть бути близькими.

Водна суспензія метилкремнезему має високі тиксотропні властивості, які залежать від часу та величини прикладених механічних навантажень.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» за Договором № 19 та при підтримці Наукової програми «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я і сільського господарства» НАН України (Договір № 33).

Крупська Т.В. – к.х.н., старший науковий співробітник;

Гулько В.М. – професор, д.х.н., провідний науковий співробітник;

Андрійко Л.С. – к.х.н., науковий співробітник;

Слагіна Н.В. – аспірант

Туров В.В. – чл.-кор. НАН України, професор, д.х.н., завідувач відділу біомедичних проблем поверхні.

- [1] D.F. Evans, B.W. Ninham, *J. Phys. Chem.* 90(2), 226 (1986) (<https://doi.org/10.1021/j100274a005>).
- [2] F. Franks, In: *Water: A comprehensive treatise*. edited by F. Franks (Plenum, NY, 1975), V. 4.
- [3] C. Pangali, M. Rao, B.J. Berne, *J. Chem. Phys.* 71, 2975 (1979).
- [4] D.Y.C. Chan, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, B.A. Pailthorpe, In: *Water: A comprehensive treatise*. edited by F. Franks, 6, 239 (Plenum, NY, 1979).
- [5] L.R. Pratt, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* 67, 3683 (1977) (<https://doi.org/10.1063/1.435308>).
- [6] A.B. Kolomeisky, B. Widom, *Faraday Discuss.* 112, 81 (1999).
- [7] N.A.M. Besseling, J. Lyklema, *J. Phys. Chem. B* 101, 7604 (1997) (<https://doi.org/10.1021/jp970474t>).
- [8] N.A.M. Besseling, J. Lyklema, *J. Phys. Chem. B* 102(44) 8943 (1998) (<https://doi.org/10.1021/jp000445+>).
- [9] G.E. Yakubov, H.J. Butt, O.I. Vinogradova, *J. Phys. Chem. B* 104 (15), 3407 (2000).
- [10] E.A. Kirsanov, V.N. Matveenko, *Non-Newtonian behavior of structured systems* (TECHNOSPHERE, Moscow, 2016).
- [11] C. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy, N. Galanis, T. Mare, S. Boucher, H. Anguemintsa, *Int. J. Heat Fluid Flow* 28(6), 1492 (2007) (<https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2007.02.004>).
- [12] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, E.V. Pakhlov, T.V. Krupskaya, M.V. Borysenko, M.T. Kartel, B. Charmas, *Langmuir* 34(40), 12145 (2018) (<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110>).
- [13] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, E.V. Pakhlov, E.M. Matkovsky, T.V. Krupskaya, M.T. Kartel, B. Charmas, *J. Non-Crystalline Solids* 500, 351 (2018) (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.020>).
- [14] T.V. Krupskaya, V.V. Turov, V.M. Gun'ko, M.T. Kartel, A method of converting a mixture of hydrophilic and hydrophobic silica into an aqueous medium by using high mechanical loads. (Patent of Ukraine 138023, 2019).
- [15] T.V. Krupskaya, V.V. Туров, M.T. Kartel, A method of converting hydrophobic silica into an aqueous medium by using high mechanical loads (Patent of Ukraine 138129, 2019).
- [16] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, *Clustered Water and Ways of its use* (Naukova Dumka, Kiev, 2011).
- [17] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, P.P. Gorbik, *Water at the Interface* (Naukova Dumka, Kiev, 2009).
- [18] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena* (CRC Press Boca Raton, 2013).
- [19] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, V.I. Zarko, R. Leboda, E.V. Goncharuk, A.A. Novza, A.V. Turov, A.A. Chuiko, *Adv. Colloid Interface Sci.* 118, 125 (2005) (<https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.003>).
- [20] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, E.V. Pakhlov, T.V. Krupskaya, M.D. Tsapko, B. Charmas, M.T. Kartel, *Colloid and Surf. A* 552, 39 (2018).
- [21] *Thermodynamic properties of individual substances*, Ed. V.P. Glushko, (Nauka, Moscow, 1978).
- [22] D.W. Aksnes, K. Forl, L. Kimtys, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3203 (2001) (<https://doi.org/10.1039/B103228N>).
- [23] O.V. Petrov, I. Furó, *Progr. NMR Spectroscopy* 54(2), 97 (2009) (<https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2008.06.001>).
- [24] D.R. Kinney, I-S. Chaung, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6786 (1993) (<https://doi.org/10.1021/ja00068a041>).
- [25] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, *Langmuir* 15, 6405 (1999) (<https://doi.org/10.1021/la9809372>).

T.V. Krupskaya, V.M. Gun'ko, L.S. Andriyko, N.V. Yelahina, V.V. Turov

Water Clusterization in the Interparticle Space of Hydrophobic Nanosilica AM-1

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, krupskaya@ukr.net

The processes occurring in hydrated powders and concentrated suspensions of hydrophobic silica were studied by ¹H NMR spectroscopy. It is shown that a mixture of methyl silica and water having a hydration of less than 1 g/g is a wet powder, where water is in the form of submicron clusters filling the interparticle voids of nanosilica, and the interfacial energy is directly proportional to the amount of added water. It was found that at high water concentrations there is a spontaneous increase in the size of water structures, which is accompanied by a sharp decrease in interfacial energy, that may reflect the disappearance of narrow interparticle voids or their filling with air. It is shown that aqueous suspensions of AM-1 are easily mixed with a weakly polar organic solvent chloroform, forming a stable suspension with close the amounts both of water and chloroform. It was revealed that the aqueous suspension of methyl silica has high thixotropic properties, which depend on the time and the magnitude of the applied mechanical loads.

Keywords: ¹H NMR spectroscopy, hydrophobic silica, thixotropy, mechanical loads.