УДК: 544.723:549.892.1 doi: 10.15407/Surface.2020.12.053

МІЖФАЗНІ ВЗАЄМОДІЇ ГІДРОФОБНИХ ПОРОШКІВ НА ОСНОВІ МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМУ В ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

В.В. Туров [1], В.М. Гунько [1], Т.В. Крупська [1], І.С. Процак [1], Л.С. Андрійко [1], А.І. Марінін [2], А.П. Головань [1], Н.В. Єлагіна [1], М.Т. Картель [1]

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України, Київ 03164, вул.. Генерала Наумова, 17, Київ, Україна, e-mail: krupska@ukr.net
[2]Національний університет харчових технологій, 01033, Київ, вул. Володимирська, 68

Із використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження та квантово-хімічного моделювання досліджено будову поверхні, морфологічні та адсорбційні характеристики, фазові переходи в гетерогенних системах на основі метилкремнезему та його сумішей з гідрофільним кремнеземом.

Встановлено, що при певних концентраціях міжфазної води, гідрофобні кремнеземи або їх композити з гідрофільним кремнеземом формують термодинамічно нестабільні системи, в яких дисипація енергії може здійснюватись під впливом зовнішніх факторів: збільшенні концентрації води, механічних навантаженнях та адсорбції повітря гідрофобною компонентою. При порівнянні енергій зв'язування води у вологих порошках гідроущільнених зразків А-300 та АМ-1, що мали близькі значення насипної густини (1 г/см^3) та вологості (1 г/г), близькі до 8 Дж/г. Проте процес гідратації гідрофобного кремнезему супроводжується зниженням ентропії і переходом системи адсорбент-вода в термодинамічно нерівноважний стан, який легко фіксується на залежностях міжфазної енергії (γ_S) від кількості води в системі (h).

Виявилось, що для чистого АМ-1 міжфазна енергія води збільшується пропорційно її кількості в міжчастинкових зазорах лише у випадку, коли h<1 г/г. При більшій кількості води енергія зв'язування скачкоподібно зменшується, що свідчить про перехід системи в більш стабільний стан, який характеризується укрупненням кластерів адсорбованої води і навіть формуванням об'ємної фази води. Ймовірно при цьому відбувається часткове "схлопування" міжчастинкових зазорів гідрофобних частинок АМ-1 і виділення з них термодинамічно надлишкової води. Для сумішей гідрофобного та гідрофільного кремнеземів, максимум зв'язування води зміщується в сторону більшої гідратованості. При АМ1/А-300 = 1/1 максимум спостерігається при h = 3 г/г, а у випадку АМ1/А-300 = 1/2 він не досягається навіть при h = 4 г/г.

Дослідження реологічних властивостей композитних систем виявило, що під дією механічних навантажень в'язкість систем зменшується майже на порядок. Проте, після витримування в умовах навантаження з подальшим зменшенням навантажень до нуля, в'язкість системи знов зростає і стає суттєво більшою, ніж на початку досліджень. Тобто одержані матеріали мають високі тиксотропні властивості. Так, вологий порошок, що має всі ознаки твердого тіла після незначного механічного впливу легко перетворюється в концентровану суспензію з явними ознаками рідини.

Ключові слова: *гідрофобний та гідрофільний кремнеземи, тиксотропія*

Вступ

Гідрофобними речовинами прийнято вважати речовини, для яких крайової кут сферичної водяної краплі на її поверхні дорівнює або більше 90º. При цьому слід враховувати, що велике значення має вплив газоподібної фази (повітря або насичені пари рідини), які можуть створювати локалізовані на межі поділу фаз рідини з твердим тілом прошарки газу або субмікронні газові бульбашки. Цьому процесу сприяє висока (в порівнянні з об'ємом) вільна енергія прошарку води, що межує з гідрофобною поверхнею [1-5]. Прагнення до мінімального значення ентальпії сильноасоційованого водного середовища може частково компенсуватися появою на поверхні пустот, які легко заповнюються повітрям, яке дифундує по поверхні або є розчиненим у водному середовищі [6-8]. У разі, коли гідрофобна речовина являє собою сукупність частинок з високою питомою поверхнею, міжфазні взаємодії на границі твердої, рідкої і газоподібної фаз можуть впливати на взаємодію між собою твердих частинок, що відбивається на стані колоїдної системи, її в'язкості і тиксотропних властивостях [9-11].

Вивчити вплив гідрофобної поверхні на термодинамічні параметри води, яка межує з нею, можна шляхом дослідження композитної системи, що складається з високодисперсного гідрофобного кремнезему, або суміші гідрофобного і гідрофільного кремнеземів в яких міжчастинкові зазори заповнені водою. В [12-15] було показано, що перевести порошкоподібні гідрофобні речовини різної хімічної природи у водне середовище можна шляхом його розтирання з водою в ступці. При цьому під впливом механічних навантажень відбувається видалення повітря з міжчастинкових зазорів і заміщення його водою. Якщо процес механоактивації проводити достатньо довго, то практично все повітря видаляється з міжчастинкових зазорів, а гідрофобний порошок повністю змочується водою, якщо кількість води дорівнює або більша за масу порошку. В процесі гідроущільнення насипна густина гідрофобного порошку збільшується відносно первинного значення C_d = 0,05 до 1 г/см^3.

Високодисперсний кремнезем використовується як пероральний сорбент [16-18], імунологічний ад'ювант [19-26], харчова добавка Е 551 [27], носій лікарських препаратів [16-18,28,29], імуномодулятор [30-36], а також промисловий матеріал (наповнювач, загусник тощо) [37-41]. В цілому оксидні наноматеріали, включаючи кремнезем, можуть грати як позитивну, так і негативну роль в житті людини: слід зазначити, що кристалічні наночастинки більш шкідливі, ніж аморфні, а наночастинки аморфного кремнію розміром 50-100 нм більш шкідливі, ніж діоксид кремнію з меншими розміром частинок 10-15 нм. Вихідний пірогенний кремнезем є гідрофільним завдяки наявності полярних поверхневих силанольних груп, що є центрами первинної адсорбції молекул води [42-44]. Основою пірогенних кремнеземів слугують непористі наночастинки (NPNP), які утворюють агрегати (розміром <1 мкм) та агломерати агрегатів (розміром > 1 мкм) [42-45], що характеризуються текстурною пористістю [46-48].

Часткова або повна гідрофобізація поверхні нанокремнезему дозволяє змінювати не тільки властивості поверхні наночастинок, але й фактурні та морфологічні характеристики матеріалів [37-45]. Гідрофобний нанокремнезем (АМ-1) може значно впливати на поведінку мікроорганізмів, клітин, насіння тощо [49-51]. Хоча детальний механізм дії АМ-1 (окремо або в суміші з гідрофільним нанокремнеземом) на живі об'єкти детально не вивчений, були розроблені певні технологічні схеми його використання у сільському господарстві [52,53]. Застосування гідрофобного кремнезему породжує проблему його змочування водою, яка була вирішена за допомогою контрольованого механічного навантаження, застосовуваного лише до нього або його сумішей з гідрофільним нанокремнеземом з додаванням певної кількості води [54-56]. Гідрофобні частинки взаємодіють з водою через відносно слабкі сили Ван-дер-Ваальса [57-59], а

організація міжфазних шарів води сильно залежить від кількості води, а також від текстурних характеристик твердих тіл. Якщо доданий об'єм води менший, ніж об'єм міжчастинкових порожнин (пор) V_p (визначений за ізотермами адсорбції азоту, і V_p = 0,5-1,5 см^3/г << V_{em} [45,46]), то зв'язана вода знаходиться в нано/мезопорах, в агрегатах і повітря (бульбашки) слабо впливає на поведінку системи. Якщо кількість води близька або вища значення V_{em}, то в агломератах може з'являтися відокремлена фаза сипучої рідини та повітряні нано/мікро бульбашки, що призводить до флотації частинок АМ-1. Застосування певним чином оброблених сумішей АМ-1 та гідрофільного кремнезему чи інших окислених оксидів може привести до додаткової стабілізації складних систем, що залежить від ступеня змочування, механічного навантаження та часу обробки [54-56]. В процесі механічного навантаження може змінюватись фазовий стан колоїдної системи. Рідка суспензія може переходити в тверду і навпаки. В більшості складних колоїдних систем, які містять гідрофобні частики можливо спостерігати явище тиксотропії, коли під впливом механічних навантажень суттєво зменшується в'язкість систем, а після їх закінчення колоїдна система знов загусає. Ці ефекти можна використовувати для створення нових типів функціоналізованих матеріалів та матеріалів спеціального призначення.

Для аналізу текстурних характеристик нанокремнеземів їх було дегазовано при 353 К або 373 К протягом декількох годин, після чого знімались низькотемпературні (77,4 К) ізотерми адсорбції-десорбції азоту (рис. 1) за допомогою аналізатора адсорбції Micromeritics ASAP 2420. Питому поверхню (таблиця 1, S_{BET}) розраховували за стандартним методом BET [60]. Загальний об'єм пор (V_p) оцінювали з адсорбції азоту при $p/p_0 \approx$ 0,98-0,99, де p і p_0 позначають рівноважний та насичуючий тиск азоту при 77,4 К, відповідно, [61]. Слід зазначити, що значення V_p нижчі, ніж порожній об'єм ($V_{em} = 1/\rho_b - 1/\rho_0$, де ρ_b і ρ_0 – об'ємна та справжня насипна густина зразків) у порошку кремнезему, оскільки V_{em} = 19,5 см^3/г для А-300 при $\rho_b \approx$ 0,05 г/см^3, але значення V_p, як правило, менше 1 см^3/г (таблиця 1). Ця недооцінка значення V_p, розрахованого з адсорбції азоту, зумовлена дуже слабким впливом стінок пор (поверхні наночастинок) на молекули азоту, що розташовані в макропорах далеко від твердої поверхні в пухких агломератах нанокремнезему та видимих частинках.

Дані десорбції азоту використовували для обчислення розподілів пор за розмірами (PSD) $f_V(R) \sim dV_p/dR$ та $f_S(R) \sim dS/dR$, використовуючи процедуру регуляризації в умовах не від'ємних значень ($f_V(R) \geq 0$ при будь-якому радіусі пор (R) при фіксованому параметрі регуляризації $\alpha = 0{,}01$. Модель пор відповідала порожнинам між сферичними непористими наночастинками (NPNP), упакованими у випадкові агрегати, при використанні методу функціоналу густини (DFT) [62]. Диференційний розподіл PSD відносно об'єму пор $f_V(R) \sim dV/dR$, $\int f_V(R)dR \sim V_p$ був перерахований до інкрементального PSD (IPSD, рис. 2) при $\Phi_V(R_i) = (f_V(R_{i+1}) + f_V(R_i))(R_{i+1} - R_i)/2$ at $\sum\Phi_V(R_i) = V_p$. Функції PSD також розраховували за допомогою нелокального методу DFT (NLDFT) (програмне забезпечення Quantachrome) з моделлю циліндричних пор в кремнеземі, після чого перераховували у функції IPSD. Функції DFT $f_V(R)$ і $f_S(R)$ використовували для обчислення внеску нанопор (V_{nano} і S_{nano} при 0,35 нм < R <1 нм), мезопор (V_{meso} і S_{meso} при 1 нм < R <25 нм) і макропор (V_{macro} і S_{macro} при 25 нм < R <100 нм) [45]. Значення $\langle R_V \rangle$ і $\langle R_S \rangle$ як середніх радіусів пор обчислювали як відношення першого моменту $f_V(R)$ або $f_S(R)$ до нульового моменту (інтегрування проводили в діапазоні 0,35-100 нм)

$$\langle R \rangle = \int f(R)RdR / \int f(R)dR. \quad (1)$$

Таблиця 1. Текстурні характеристики вихідного кремнезему, змоченого при (h = 0,9 г/г) та змоченої-висушеної суміші А-300/АМ-1 (DFT метод).

Зразок	S_{BET}, м^2/г	S_{nano}, м^2/г	S_{meso}, м^2/г	S_{macro}, м^2/г	V_p, см^3/г	V_{nano}, см^3/г	V_{meso}, см^3/г	V_{macro}, см^3/г	$\langle R_V \rangle$, нм	$\langle R_S \rangle$, нм
А-300	294	1	271	22	0,524	0	0,278	0,245	30,9	8,0
АМ1	178	0	153	25	0,466	0	0,228	0,238	32,3	12,5
А-300/АМ1	216	0	177	39	0,756	0	0,382	0,374	29,1	14,8

Note. Величини V_{nano} та S_{nano} були одержані шляхом інтегрування $f_V(R)$ та $f_S(R)$ функцій, відповідно, при 0,35 нм < R < 1 нм, V_{meso} та S_{meso} при 1 нм < R < 25 нм, і V_{macro} та S_{macro} при 25 нм < R < 100 нм.

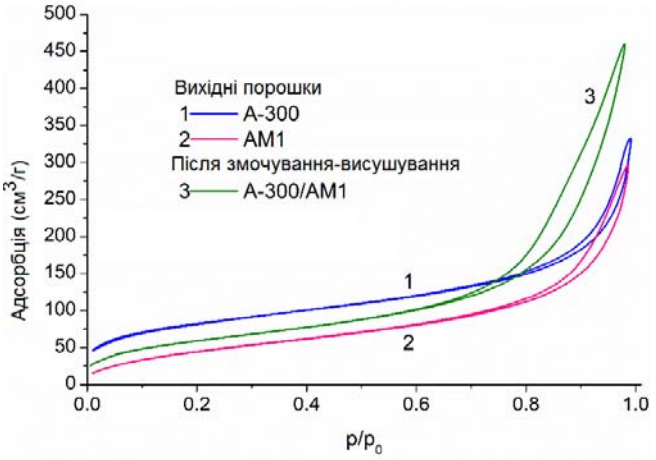


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77.4 K) для вихідного кремнезему А-300, метилкремнезему АМ-1 та гідроущільненого при h = 0,9 г/г, а також змоченого та висушеного композиту А-300/АМ-1 (1/1)

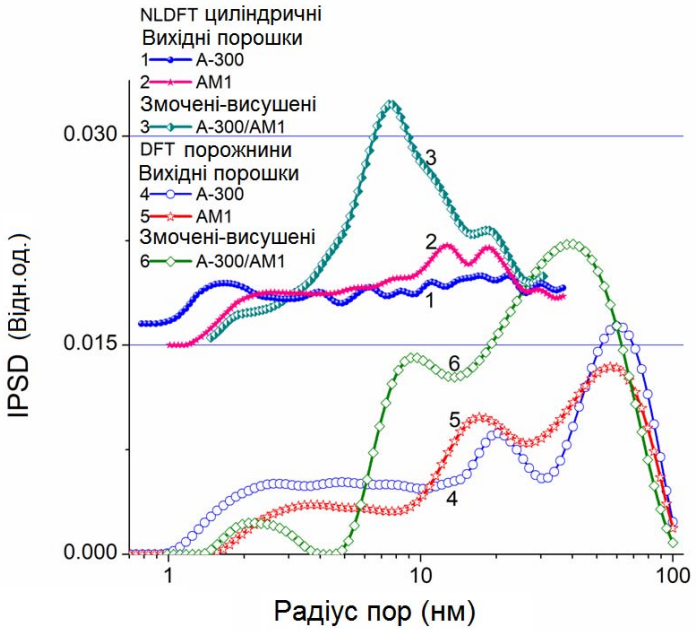
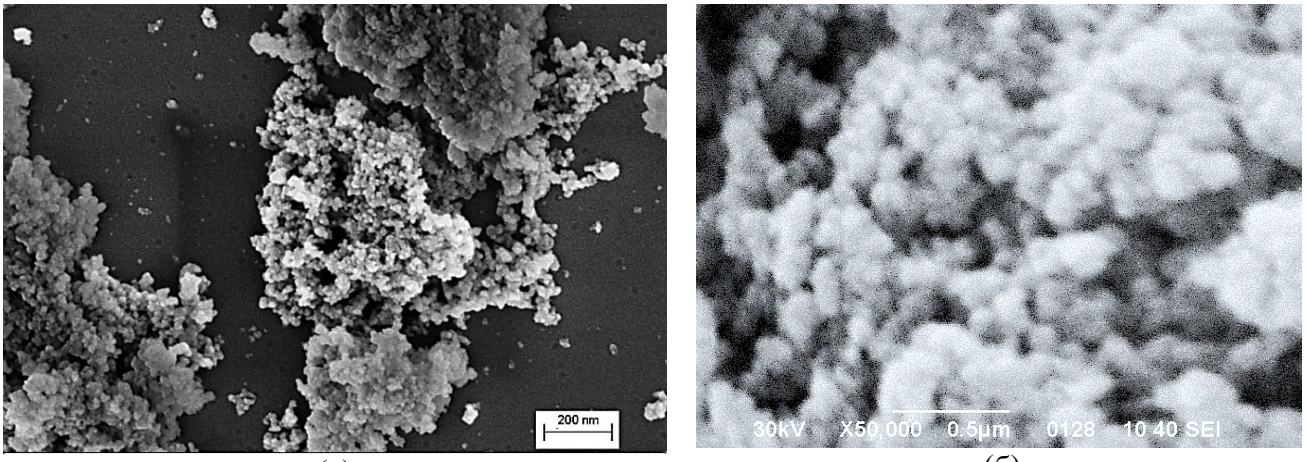


Рис. 2. Інкрементальні розподіли пор за розмірами для вихідних А-300 та АМ-1 та змоченої і висушеної суміші (h = 0,9 г/г) А-300/АМ-1, розраховані за допомогою ізотерм адсорбції азоту методами DFT та NLDFT з використанням моделі пор як порожнини між сферичними непористими частинками (DFT) та циліндричними порами (NLDFT)

З таблиці 1 випливає, що в зразках майже відсутні нанопори. Поровий простір утворено мезо- та макропорами. Об'єм обох типів пор близький, проте поверхня мезопор майже на порядок більша, ніж для макропор. На рис. 3 наведено результати вивчення кремнеземів методами електронної мікроскопії. При цьому використовували як СЕМ, так і ТЕМ мікроскопи.



(а) (б)

Рис. 3. Мікрофотографії, одержані за допомогою сканую чого електронного мікроскопа (SEM, FE–SEM, Hitachi S–4700, Japan чи Quanta TM 3D FEG, FEI, USA) вихідних (а) А-300 та (б) АМ-1 (масштаб 200 і 500 нм, відповідно)

Як видно з наведених мікрофотографій, кремнеземи знаходяться у вигляді агрегатів мікронного розміру, які складаються з первинних частинок, радіус яких становить 10-20 нм. Зазори між частинками формують мезо- та макропористу структуру матеріалів. Із застосуванням програмного забезпечення Fiji/ImageJ, https://imagej.net/Fiji на основі ТЕМ мікрофотографій було обчислено (рис. 5) розподіли за розмірами частинок (PaSD) для (а) А-300, (б) АМ-1, (в) А-300/АМ-1, гранулометричний плагін (г) (середній діаметр 10,8, 14,7, та 13,8 нм, для А-300, АМ-1 і А-300/АМ-1, відповідно), та плагін локальних товщин (д).

На рис. 6 наведено спектри твердотільного ЯМР досліджуваних зразків: вихідних кремнеземів А-300 та АМ-1 (спектри 1 та 2, відповідно), сухої та зволоженої сумішей А-300/АМ-1, суміші А-300/АМ-1 створену на основі зволоженого А-300 (спектри 3,4,5) та, для порівняння, АМ-1, що містив 0,5 г/г адсорбованої води (спектр 6). Вимірювання проводили на протонах (рис. 6,а) та на ядрах кремнію ^{29}Si (рис 6,б). В протонних спектрах сигнали метильних груп АМ-1 спостерігаються при δ_H = 0 м.ч. Сигнали в області δ_H = 4-6 м.ч. слід віднести до протонів молекул води, що бере участь в утворенні 2-3 водневих зв'язків. В більш сильних полях (менші значення хімічного зсуву) спостерігаються сигнали слабоасоційованих форм води (WAW). Найбільшу інтенсивність сигналів WAW спостерігаємо для вологої суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів.

На ядрах кремнію спостерігається дві групи сигналів – сигнали δ_{29Si} = -100 – -120 м.ч., що відносяться до кремнеземної основи з різною кількістю Si-O зв'язків (SiO_4, SiO_3 та SiO_2 - Q4-Q2, відповідно), а також сигнал кремнію, зв'язаного з хімічно прищепленими метильними групами (δ_{29Si} = -20 – -30 м.ч.).

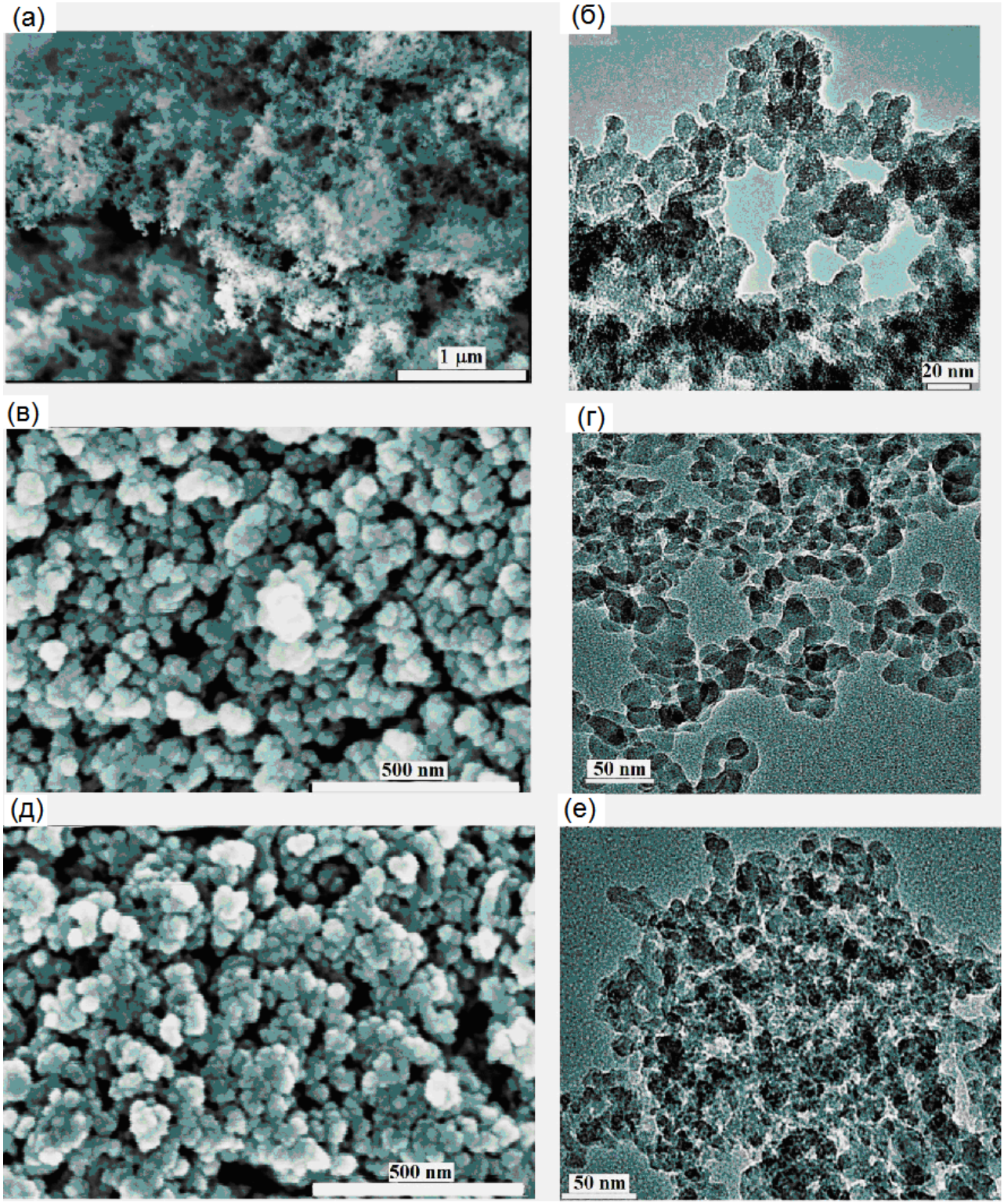
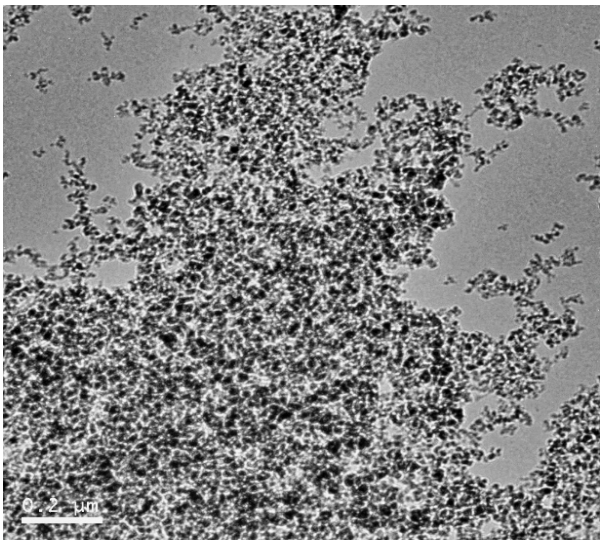
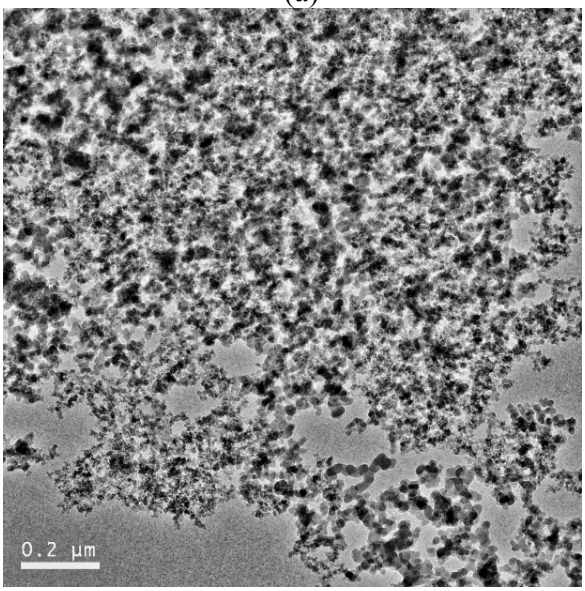


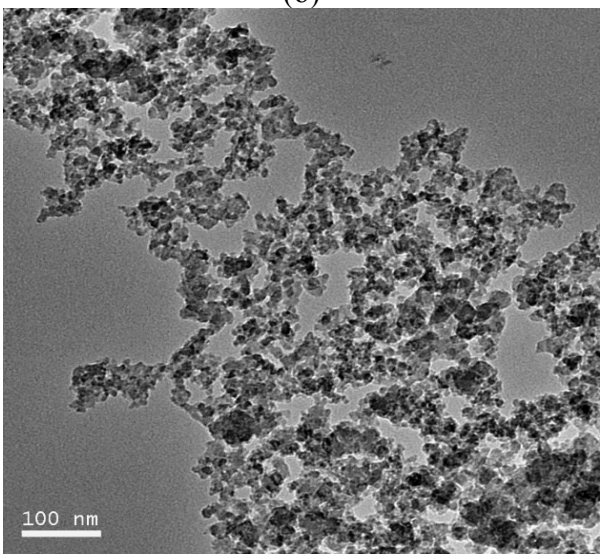
Рис. 4. (а, в, д) СЕМ (QuantaTM 3D FEG, FEI, USA) та (б, г, е) ТЕМ (JEM–2100F чи TECNAI G2 F30, FEI–Philips) мікрофотографії сухих порошків (а, б) А-300, (в, г) АМ-1, та (д, е) А-300/АМ-1 (1/1 г/г)



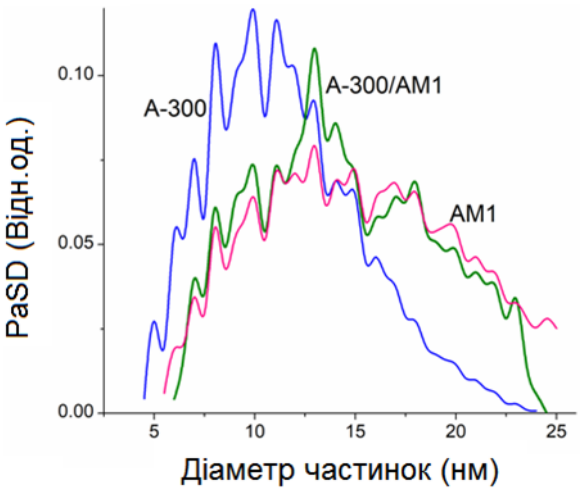
(а)



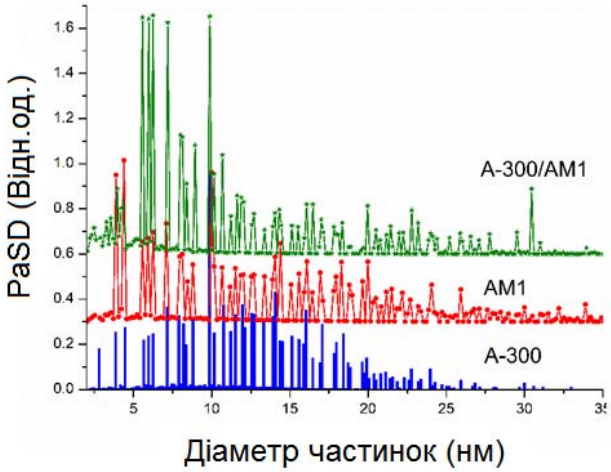
(б)



(в)

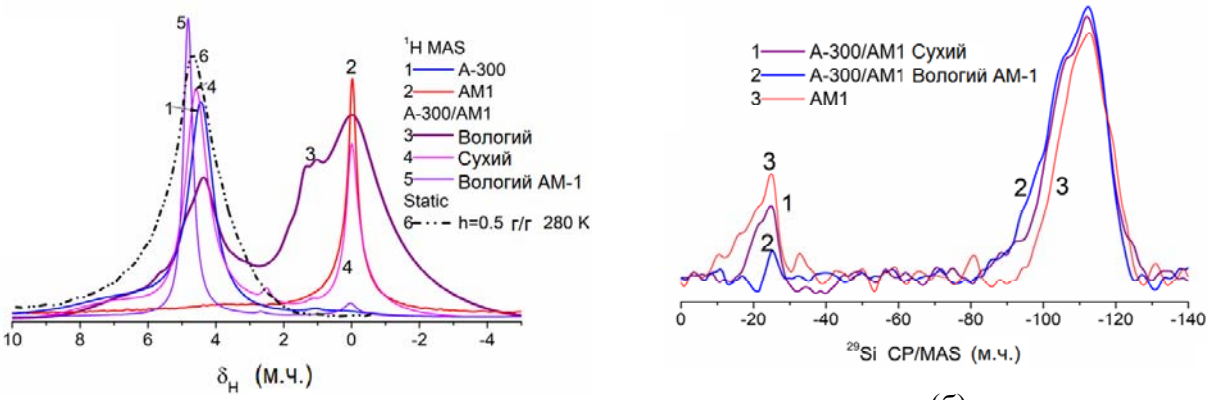


(г)



(д)

Рис. 5. ТЕМ мікрофотографії (а) А-300, (б) АМ-1, (в) А-300/АМ-1 використані для розрахунку розподілів за розмірами частинок (PaSD) з (г) гранулометричний плагін (середній діаметр 10,8; 14,7 та 13,8 нм, для А-300, АМ-1, і А-300/АМ-1, відповідно), та (д) плагін локальних товщин (програма: Fiji/ImageJ, https://imagej.net/Fiji)



(а) (б)

Рис. 6. Спектри твердотільного ЯМР (а) ^{1}H (MAS) та (б) ^{29}Si (CP/MAS) (Agilent DD2 600 MHz NMR spectrometer) для індивідуальних кремнеземів та їх сумішей, сухих, вологих та оброблених

Кластеризація води в міжчастинковому просторі гідрофобного нанокремнезему АМ-1 та його сумішах з А-300

Вода відноситься до сильно асоційованих рідин. Кожна її молекула містить два поляризовані протони та дві неподілені електронні пари атома кисню, які можуть брати участь у формуванні водневих зв'язків [63]. Їх максимальна кількість дорівнює чотирьом, причому в двох молекула води бере участь як протонодонор, а в двох інших – як електронодонор. Тому в конденсованих середовищах молекули води формують сітку водневих зв'язків, яка і визначає структуру рідкої води [64-66]. У порах або міжчастинкових зазорах адсорбентів вода прагне сформувати кластерні структури з мінімальною вільною енергією, розмір яких залежить від спорідненості поверхні до молекул води і морфології пустот. Первинна адсорбція води відбувається на адсорбційних центрах, в якості яких можуть виступати заряджені атоми або групи. Адсорбуючись на поверхні, молекула води створює центр вторинної адсорбції, на якому можуть сорбуватись інші молекули води. В результаті формується система кластерів адсорбованої води, які, при високій гідратованості, можуть займати весь поровий або міжчастинковий простір [67-71]. Якщо в порах крім води знаходяться інші речовини, вони здатні чинити на адсорбовану воду розупорядковуючий (хаотропний) або впорядковуючий (космотропний) вплив [72-75]. Середнє число водневих зв'язків, в яких бере участь кожна молекула води, прямо пов'язане з величиною хімічного зсуву протонів в спектрах ядерного магнітного резонансу [76-79]. Для мономерних молекул характерні хімічні зсуви в області δ_H = 0,5-1,5 м.ч. [78], в той час як для тетракоординованої води в гексагональному льоді δ_H = 7 м.ч. [80,81].

Гідрофобні частинки з водним середовищем або кластерами адсорбованої води взаємодіють за допомогою Ван-дер-Ваальсових сил [82-84], причому стан колоїдної системи залежить від концентрації дисперсійного середовища. Якщо об'єм води не перевищує сумарного об'єму міжчастинкових зазорів в агрегатах, то вода може локалізуватися тільки в пористій системі кремнезему, а повітряна фаза здійснює лише невеликий вплив на взаємне розташування частинок. Зростання кількості води і формування її об'ємної фази, не пов'язаної з кремнеземом, збільшує ймовірність диспергування твердих частинок у воді. Оскільки складна гетерогенна система прагне до мінімуму вільної енергії, то в залежності від кількості води можливе формування стабільних колоїдів або колоїдів, що містять адсорбовані мікропухирці повітря (які піднімаються у верхню частину посудини). Метою цієї роботи було визначення енергії взаємодії води з поверхнею композитної системи, що містить рівні кількості

гідрофільного і гідрофобного кремнеземів в широкому діапазоні зміни концентрації води, в області від гідратованих порошків до концентрованих гелів.

Низькотемпературна ^{1}H ЯМР-спектроскопія

Спектри ЯМР знімали на ЯМР-спектрометрі з високою роздільною здатністю (Varian "Mercury") з робочою частотою 400 МГц. Використовували вісім 60˚ зондуючих імпульсів, тривалістю 1 мкс при ширині смуги 20 кГц. Температура в датчику регулювалася з точністю ±1 град. Інтенсивності сигналів визначалися шляхом вимірювання площі піків з використанням процедури розкладання сигналу на його складові в припущенні гауссівської форми сигналу і оптимізації нульової лінії і фази з точністю, ±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. ЯМР-вимірювання проводили в повітряному середовищі.

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

$$\Delta G_{\text{ice}} = -0{,}036(273{,}15 - T), \tag{2}$$

де числовий коефіцієнт представляє собою параметр, пов'язаний з температурним коефіцієнтом зміни вільної енергії Гіббса для льоду [85]. Тоді, відповідно до методики, детально описаної в [86-88], можуть бути розраховані кількості сильно-і слабозв'язаної води (SBW і WBW, відповідно), а також термодинамічні характеристики цих шарів.

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

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

$$\gamma_S = -K \int_0^{C_{\text{uw}}^{\max}} \Delta G(C_{\text{uw}})dC_{\text{uw}}\ , \tag{3}$$

де $C_{\text{uw}}^{\max} = 1{,}5$ г/г.

Для визначення геометричних розмірів обмежених твердою поверхнею нанорозмірних агрегатів рідини може бути використано рівняння Гіббса-Томсона [89,90], що зв'язує радіус сферичних або циліндричних пор (R) з величиною депресії температури замерзання:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl} T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R} \quad (4)$$

де $T_m(R)$ – температура плавлення льоду, локалізованого в порах радіуса R, $T_{m,\infty}$ – температура плавлення об'ємного льоду, ρ –густина твердої фази, σ_{sl} – енергія взаємодії твердого тіла з рідиною, а ΔH_f – об'ємна ентальпія плавлення. Для практичного використання формулу (4) можна застосовувати у вигляді $\Delta T_m = (k/R)$, де константа k для багатьох гетерогенних систем, що містять воду, близька до 50 град•нм [88]. (ΔG), а також величину міжфазної енергії, розраховану відповідно до формули (3), сильнозв'язаною вважали ту частину міжфазної води, для якої зниження вільної енергії Гіббса $\Delta G <$ 0.5 кДж/моль [45]

В ряді вивчених систем величину хімічного зсуву визначали по відношенню до сигналу метану, попередньо адсорбованому на вологих зразках кремнезему.

Вологі зразки метилкремнезему АМ-1

Для дослідження використовувався метилкремнезем АМ-1, отриманий шляхом модифікування нанокремнезему марки А-300 шляхом хімічного синтезу до поверхні диметилхлорсилану (м.Калуш Україна). Зволоження кремнезему проводили шляхом додавання дистильованої води до його наважки 0,5 г. Суміш перетирали до утворення однорідного порошку, що не містить фази рідкої води. Час гомогенізації збільшувався із зростанням вмісту води і становив від 3 хв при h = 0,33 г/г до 15 хв при h = 1 г/г. Зразки, що містять h = 2 і 3 г/г води готувалися на основі зразка з h = 1 г/г води. При цьому формувалися концентровані суспензії АМ-1 у воді. Було вивчено процеси, що відбуваються в гідратованих порошках і концентрованих суспензіях метилкремнезему при збільшенні кількості води, що вводиться в колоїдну систему з використанням механічних навантажень.

Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води в міжчастинкових зазорах метилкремнезему АМ-1 при різній гідратованості поверхні наведені на рис. 7. Для більш точного визначення величини хімічного зсуву міжфазної води, вимірювання проводили в середовищі газоподібного метану, який спостерігався в спектрах при δ_H = 0 м.ч. Хімічний зсув води, зв'язаної в міжчастинкових зазорах АМ-1 становив 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 зі своїми сусідами [86-88]. Зі зниженням температури хімічний зсув води збільшується, що може бути пов'язано з ростом впорядкованості сітки водневих зв'язків.

Для зразка, що містить 2 г/г води вимірювання проводилися також в середовищі дейтерохлороформу (рис. 7,е). В результаті експериментів визначалось, 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 з хімічним зсувом δ_H = 6,5 м.ч., фіксувався слабоінтенсивний сигнал слабоасоційованої води з хімічним зсувом δ_H = 1,5 м.ч., інтенсивність якого слабо змінюється з температурою. Як було показано в [86-88], цей тип міжфазної води обумовлений 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 K. Хімічний зсув такої води не перевищує δ_H = 7 м.ч. Температурні залежності хімічного зсуву води в зразках, що розрізняються її вмістом наведені на рис. 8. 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 великими хімічними зсувами (δ_H > 8 м.ч.).

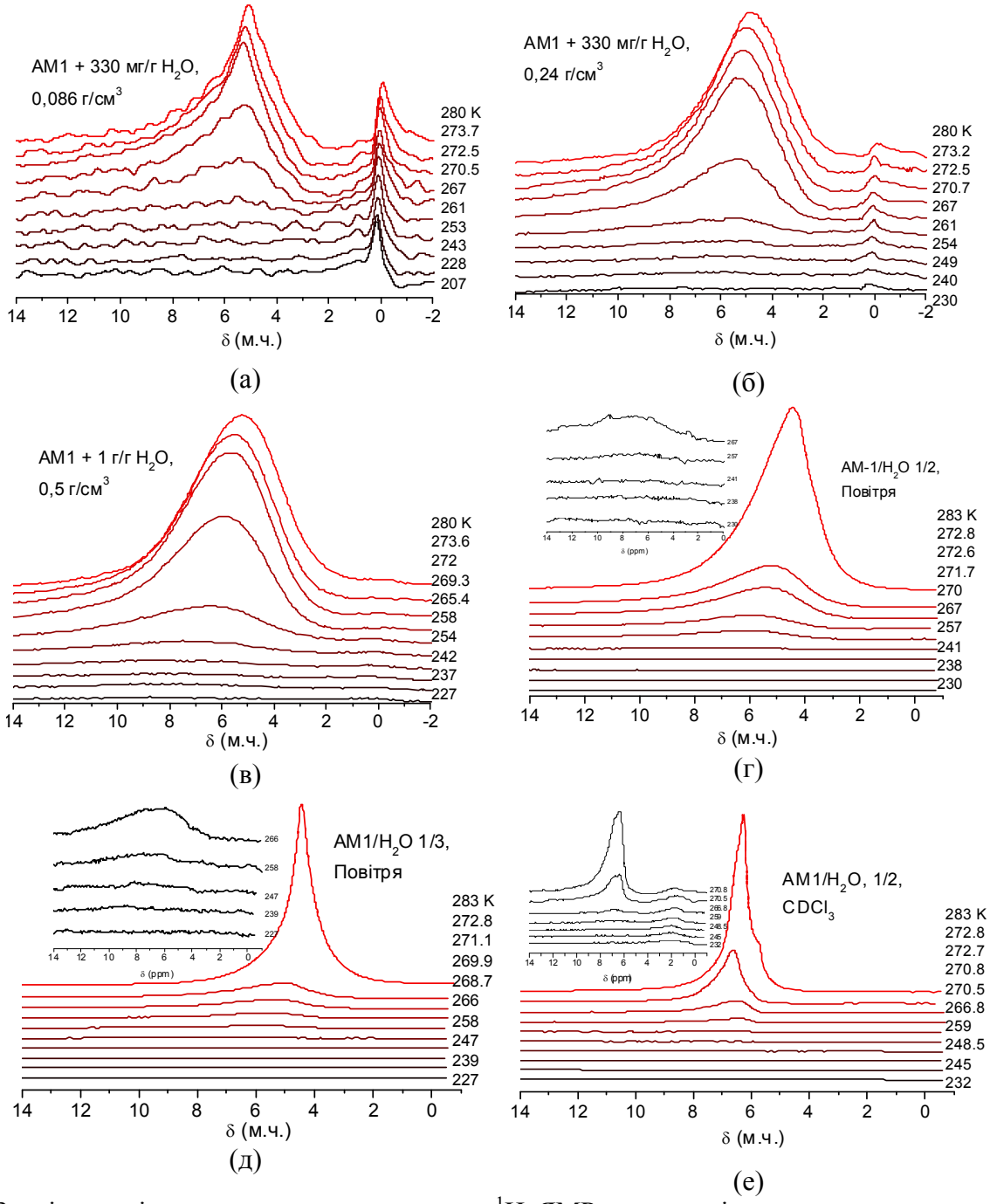


Рис. 7. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води в міжчастинкових зазорах метилкремнезему АМ-1

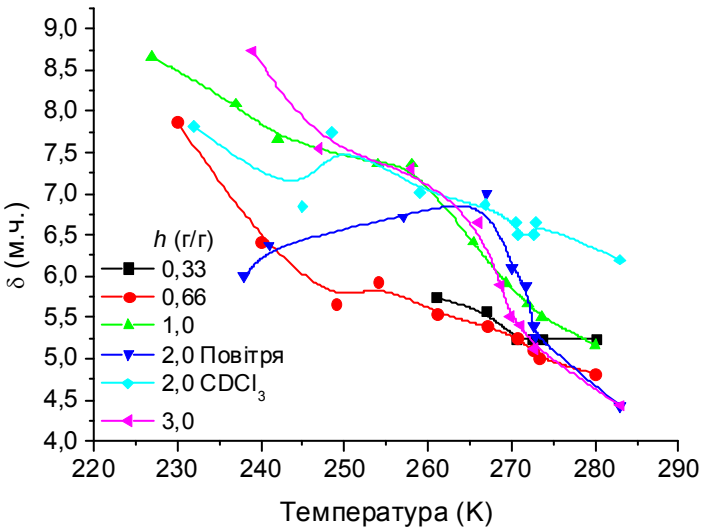


Рис. 8. Температурні залежності хімічного зсуву адсорбованої води для гідратованих гідрофобних кремнеземів марки АМ-1, що різняться концентрацією води в міжчастинковому просторі

Води, з такими високими значеннями хімічного зсуву дуже мало і вона спостерігається лише при високій чутливості ЯМР-спектрометра при низьких температурах. Відповідно до результатів вивчення хімічного зсуву гексагонального льоду [80] для тетракоординованої води значення хімічного зсуву становить δ_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 [91]. Ймовірно, такі кластери локалізовані поблизу залишкових гідроксильних груп, недоступних для диметилдихлорсилану в процесі хімічного модифікування.

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 і концентрованих водних суспензій метилкремнезему АМ-1 наведені на рис. 9, а в табл. 2 – характеристики шарів міжфазної води. У разі, коли гідратованість зразків $h \leq 1$ г/г, система являє собою гідратований порошок АМ-1, а при великих концентраціях води – водну суспензію.

Таблиця 2. Характеристики шарів незамерзаючої води в гідратованих порошках метилкремнезему АМ-1 з різним вмістом води

h, г/г	C_d, мг/см^3	C_{uw}^S, мг/г	C_{uw}^W, мг/г	ΔG^S, кДж/моль	γ_S, Дж/г
0,33	320	50	280	-1,2	5,0
0,66	540	80	580	-2,0	9,6
1,0	1000	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

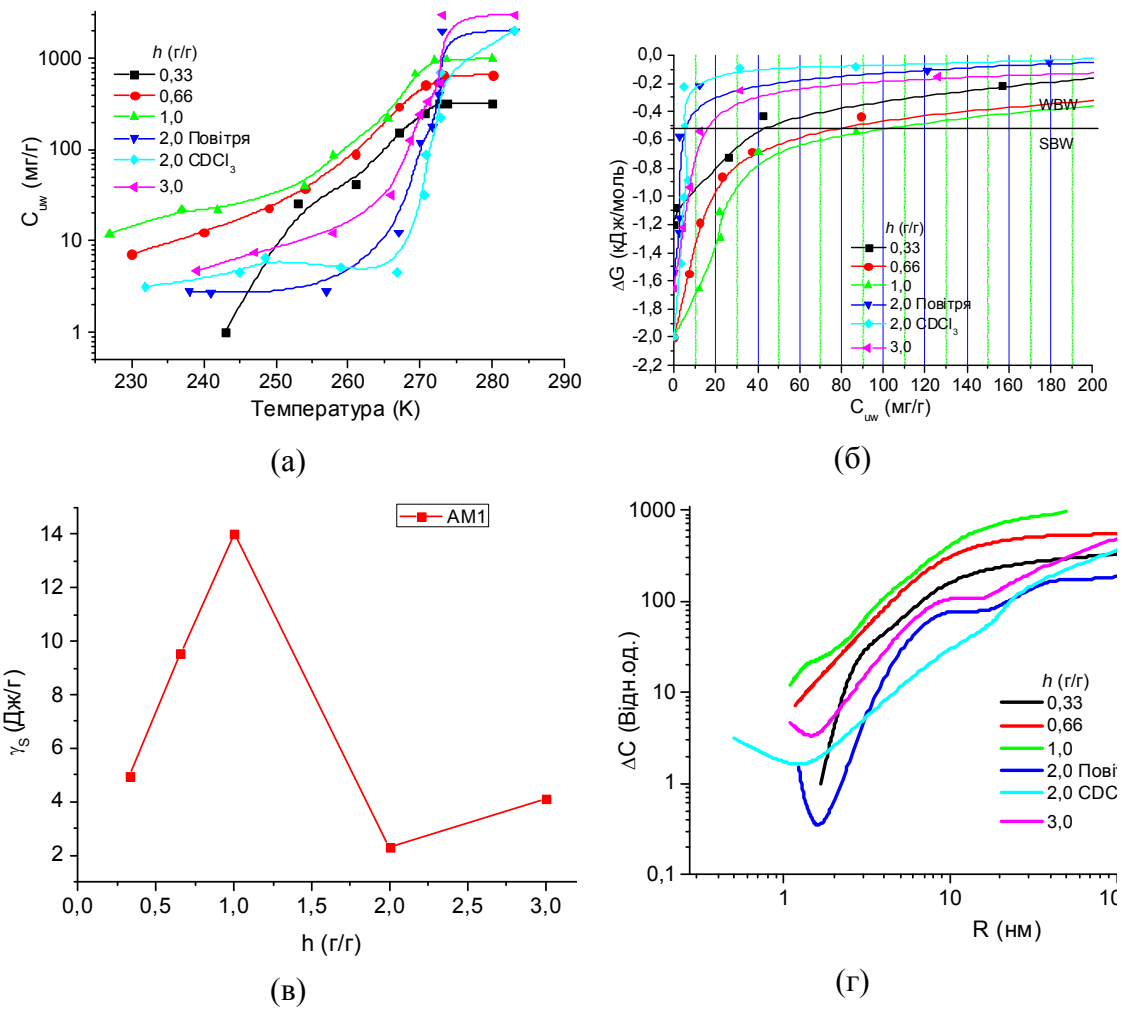


Рис. 9. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), побудовані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б) залежність зміни міжфазної енергії від кількості адсорбованої води (в) і розподілу по радіусах кластерів адсорбованої води для гідратованих порошків метилкремнезему АМ-1

Як випливає з отриманих 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. 2) і частка води, що входить до складу кластерів з радіусом $R > 20$ нм (рис. 9, г). Ці процеси можуть пояснюватися перетворенням під впливом механічного навантаження води з об'ємного в термодинамічно нестійкий, кластеризований стан. Витрати механічної енергії ідуть на дроблення спочатку суцільного водного середовища на сукупність субмікронних крапель, локалізованих в міжчастинковому просторі метилкремнезему, оточених гідрофобною оболонкою, що складається з твердих частинок, які перешкоджають їх об'єднання в більш протяжні водні структури.

При переході до водних суспензій ($h > 1$ г/г) різко зменшується кількість сильнозв’язаної води і міжфазної енергії (табл. 2, рис. 9, в). Відповідно, зменшується частка води, що входить до складу малих кластерів (рис. 9, г). 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 служить дисперсійним середовищем. При цьому відбувається спонтанне пониження 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 ван-дер ваальсових взаємодій.

Водна суспензія, що містить 2 г/г води представляє собою густу пасту, проте, добре змішується з 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. 2, додавання хлороформу призвело до істотного (від 2,3 до 1,7 Дж/г) зниження міжфазної енергії води, що свідчить про заміщення хлороформом деякої кількості міжчастинкових зазорів, до цього зайнятих водою.

Водна суспензія гідрофобного кремнезему є складною нерівноважною системою, яка сама, або під впливом зовнішніх навантажень, може змінювати свій фазовий стан. Ці процеси можна реєструвати шляхом вимірювання в'язкості суспензії під впливом механічних навантажень, створюваних в циліндричному вимірювальному пристрої динамічного вимірювача в'язкості Реотесті. На рис. 10 представлені криві зміни в'язкості в часі в залежності від швидкості обертання робочого циліндра. Вимірювання проводили на зразку суспензії кремнезему АМ-1, що містить 15% твердої фази.

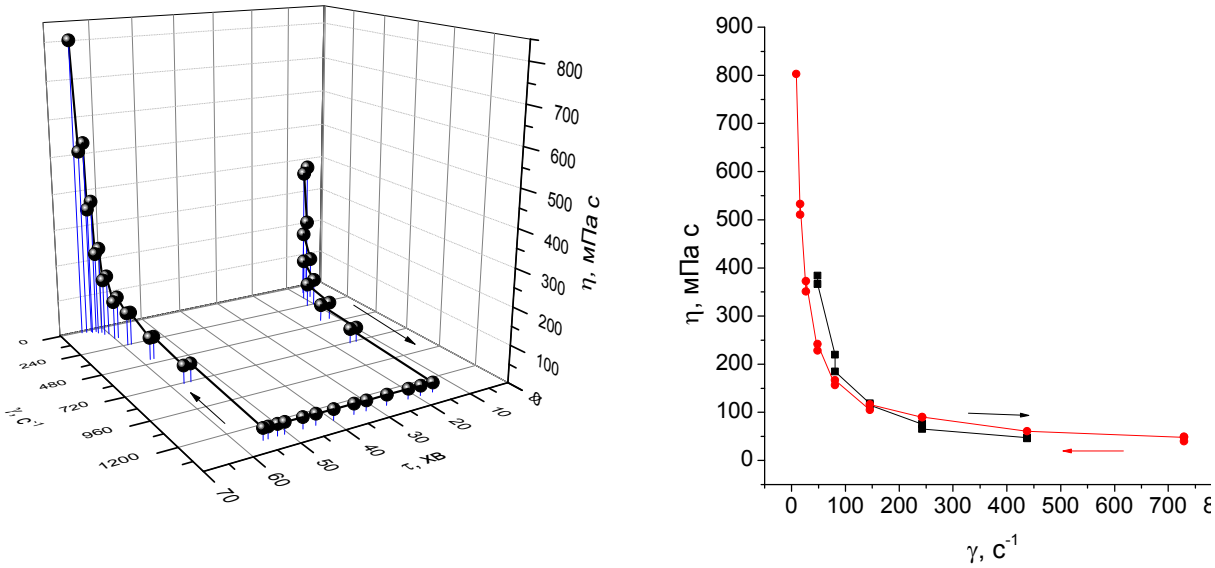


Рис. 10. Зміна в'язкості 15 % суспензії метилкремнезему АМ-1 під впливом механічних навантажень

Початкова в'язкість суспензії становить 380 мПа с при малому числі оборотів циліндра, що обертається. По мірі зростання навантаження (число оборотів 1200 $с^{-1}$) динамічна в'язкість зменшується до 70 мПа с. Надалі 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 і величини прикладеного механічного навантаження. Основою ефекту є можливість реорганізації

структури міжчастинкових агрегатів, яка прагне забезпечити мінімальне значення вільної енергії гетерогенної системи.

З проведених досліджень випливає, що під впливом механічного навантаження суміші, що складається з гідрофобного порошку метилкремнезему АМ-1 і води ($h \leq 1$ г/г) може перетворюватися у вологий порошок, в якому вода локалізована у вигляді субмікронних кластерів, що заповнюють міжчастинкові зазори кремнезему. При цьому міжфазна енергія прямо пропорційна кількості води. При великих концентраціях води відбувається спонтанне збільшення розміру водних структур, яке супроводжується різким зменшенням міжфазної енергії, що може свідчити про колапс вузьких міжчастинкових зазорів або їх заповнення повітрям. Водні суспензії АМ-1 легко змішуються з слабополярним органічним розчинником – хлороформом, формуючи стійку суспензію, в якій кількість води і хлороформу можуть бути близькими. Водна суспензія метилкремнезему володіє високими тиксотропними властивостями, які залежать від часу і величини використовуваних механічних навантажень.

Супрамолекулярні взаємодії в сумішах 1/1 гідрофобного та гідрофільного пірогенних кремнеземів

Для приготування композитної системи рівні кількості кремнеземів перемішувалися шляхом їх перетирання протягом 10 хв. Потім до композиту додавали необхідну кількість води і продовжували перетирання до формування однорідного порошку або гелеподібної пасти.

Зовнішній вигляд композитів, що розрізняються вмістом води наведено на рис. 11. Композитні системи, що містять h = 0,5 або 1 г/г H_2O мали вигляд вологих порошків. При h = 2 г/г H_2O спостерігається комкування агрегатів, а при великих концентраціях води утворюється гелеподібна система, в'язкість якої зменшується з ростом величини гідратованості.

h = 0,5 г/г H_2O, C_d = 0,12 г/см^3

h = 1 г/г H_2O, C_d = 0,5 г/см^3

h = 2 г/г H_2O, C_d =1,0г/см^3 h = 3 г/г H_2O, C_d = 1,2 г/см^3

Рис. 11. Зовнішній вигляд композитних систем 1/1 А-300/АМ-1, що розрізняються насипною густиною і концентрацією води

Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР протонів в композитах А-300/АМ-1, що розрізняються вмістом води наведені на рис. 12. Вода в спектрах проявляється у вигляді широкого одиночного сигналу, хімічний зсув якого збільшується від δ_H = 4,5 при T = 280 K до 6 м.ч. при T = 203–230 К. Інтенсивність сигналу води зі зниженням температури зменшується завдяки її частковому замерзанню.

Величина міжфазної енергії є зручним параметром, який дозволяє порівнювати енергію зв'язування води в різних системах, особливо, якщо її кількість в них однакова. В табл. 3 наведено характеристики шарів зв'язаної води в композитних системах А-300/АМ-1. При цьому вимірювалися концентрації сильно- і слабозв'язаної води (C_{uw}^S і C_{uw}^W, відповідно), максимальне зниження вільної енергії в шарі сильнозв’язаної води (ΔG^S), яке вимірювалося шляхом екстраполяції залежності $\Delta G(C_{uw})$ до осі ординат (рис. 13). Розподіли по радіусах кластерів адсорбованої води розраховували відповідно до формули (3). Для наочності вони наведені на рис. 14 спільно з залежністю міжфазної води від гідратованості ($\gamma_S(h)$). Насипна густина зразків могла бути визначена тільки для зразків, що містять $h \leq 3{,}0$ г/г H_2O.

Можна вважати, що в процесі утворення композитної системи, в умовах, коли h = 0,500–1,0 г/г, під впливом механічних навантажень відбувається перебудова агрегатів композитної системи А-300/АМ-1, що супроводжується заміщенням водою повітря в міжчастинкових зазорах як гідрофільної, так і гідрофобної компонент. Переважно вся вода зосереджена у внутрішніх порожнинах агрегатів. При цьому реєструються мінімальні значення радіусів кластерів адсорбованої води, але відносно невеликі величини міжфазної енергії (табл. 3, рис. 14,а). Ймовірно, з ростом концентрації адсорбованої води відбувається значна перебудова взаємного розташування гідрофобних і гідрофільних частинок в композиті по відношенню до дисперсійного середовища і змінюється можливість заповнення водою міжчастинкових зазорів.

Таблиця 3. Характеристики шарів незамерзаючої води в композитній системі А-300/АМ-1 з різною гідратованістю

h, г/г	C_d, г/см^3	C_{uw}^S, мг/г	C_{uw}^W, мг/г	ΔG^S, кДж/моль	γ_S, Дж/г
0,5	0,12	100	400	-3,0	11,4
1,0	0,50	75	825	-2,0	11,7
2,0	1,00	125	1275	-2,0	16,1
3,0	1,20	135	1375	-1,7	18,8
4,0	-	75	1425	-1,5	10,7
5,0	-	70	1430	-1,5	9,4

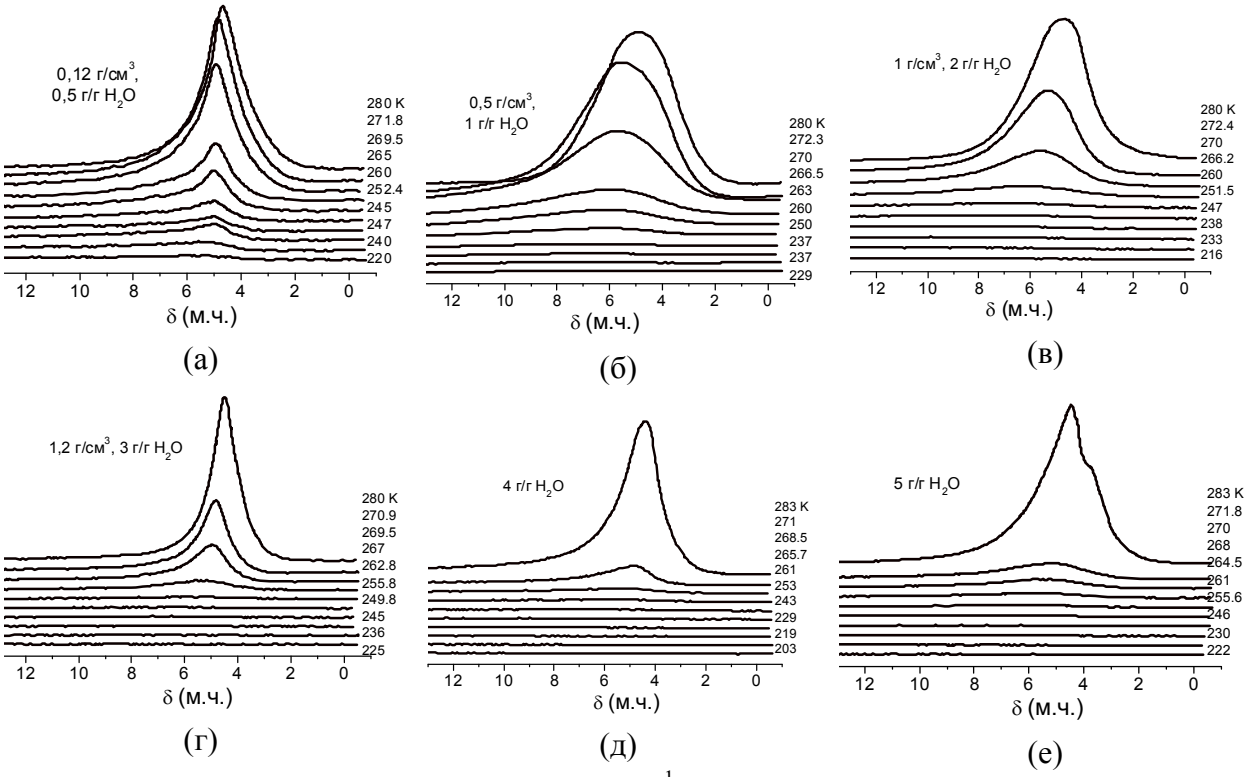


Рис. 12. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР протонів в композитах А-300/АМ-1, що розрізняються вмістом води

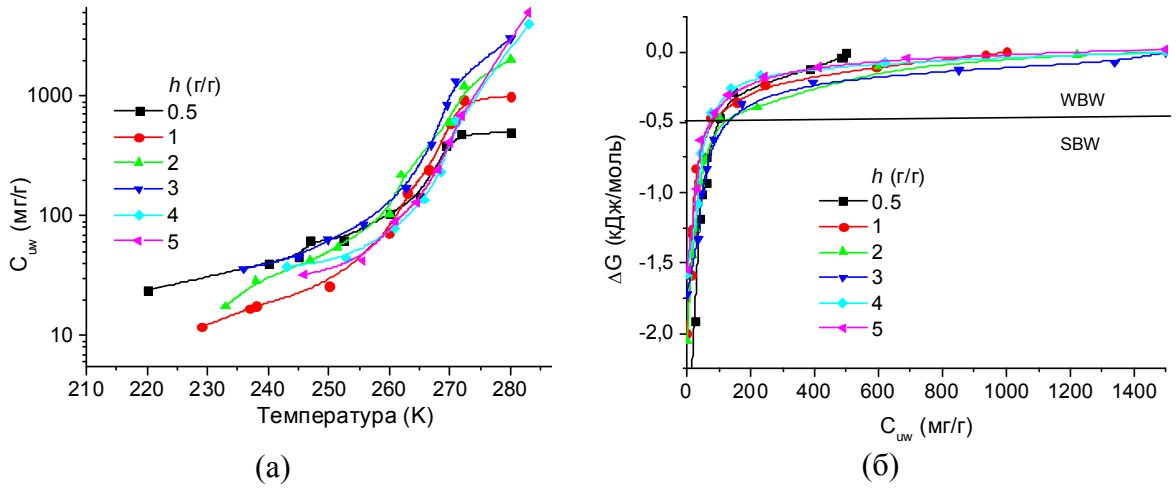
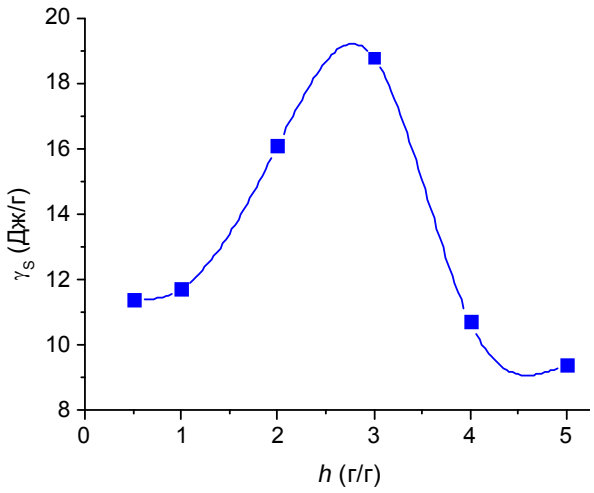
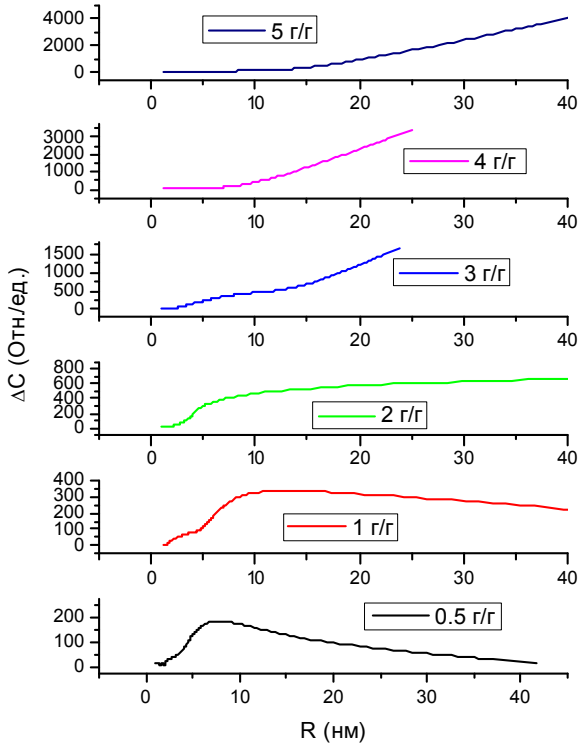


Рис. 13. Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а) і побудовані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б)

По мірі зростання кількості води більша її частина локалізується в зазорах між агрегатами – формуються прошарки об'ємної води, що є для частинок кремнезему дисперсійним середовищем. Окремі агрегати композиту, які входять до їх складу, гідрофільні і гідрофобні частинки, стають більш рухливими під впливом механічного навантаження і можуть розташовуватися таким чином, щоб забезпечувалося мінімальне значення вільної енергії колоїдної системи (явище нанокоагуляції), що відповідає максимальному зв'язуванню міжфазної води і, відповідно, максимальному значенню міжфазної енергії (рис. 14, а).



(а)



(б)

Рис. 14. Залежність величини міжфазної енергії від концентрації води в зразку (а) і вплив кількості води на розподіл по радіусах кластерів адсорбованої води

При переході в область концентрованих водних суспензій (h = 4,0–5,0 г/г) завдяки контакту частинок з повітрям може здійснюватися часткове заміщення повітрям води в гідрофобних порожнинах частинок композиту. Цей процес супроводжується зменшенням зони контакту твердої поверхні композиту з водою, а, отже, призводить до зменшення міжфазної енергії частинки-вода, що проявляється в зменшенні вимірюваних величин γ_S (рис. 14,а, табл. 3).

При додаванні до концентрованих суспензій, приготовлених на основі сумішей гідрофобного та гідрофільного кремнеземів, слабополярних або неполярних вуглеводнів, з'являється можливість для дифузії останніх по поверхні частинок композиту. При цьому може відбуватися часткове витіснення з міжчасткових зазорів адсорбованої води [45], що, зазвичай, викликає зменшення вимірюваних величин міжфазної енергії води, обумовлене укрупненням її кластерів. Однак слід зазначити, що в багатокомпонентних гетерогенних системах подібні процеси можуть супроводжуватися перебудовою взаємного розташування гідрофобних і гідрофільних частинок колоїдної системи, що може впливати на механізми формування адсорбційних комплексів води в міжчастинкових зазорах.

В спектрах, представлених на рис. 15, реєструються сигнали гідроксильних груп води (δ_H = 5–6 м.ч.) і злитий пік метильних і метиленових груп н-декану (δ_H = 2 м.ч.). Зі зниженням температури рідкі компоненти частково замерзають, що призводить до зменшення інтенсивності відповідних сигналів. Знаючи кількість компонентів до заморожування, за інтенсивністю сигналів незамерзаючої води і декана можуть бути побудовані залежності концентрацій незамерзаючих речовин від температури (рис. 16).

Розморожування основної частини води відбувається поблизу 273 К. Вода, яка замерзає при більш низьких температурах знаходиться у вузьких міжчастинкових зазорах і її температура замерзання знижена адсорбційними взаємодіями. У той же час розморожування значної частини н-декана відбувається при температурах значно вищих, ніж температура об'ємного танення (T_f = 245 *K*). Тобто гідратована поверхня композитної системи А-300/АМ-1 здатна стабілізувати тверду фазу декану при температурах, на кілька десятків градусів вищих за об'ємну температуру замерзання. Раніше подібний ефект спостерігався при вивченні процесів замерзання-розмерзання полідиметилсилоксану і н-декану в деяких гетерогенних системах [92,93].

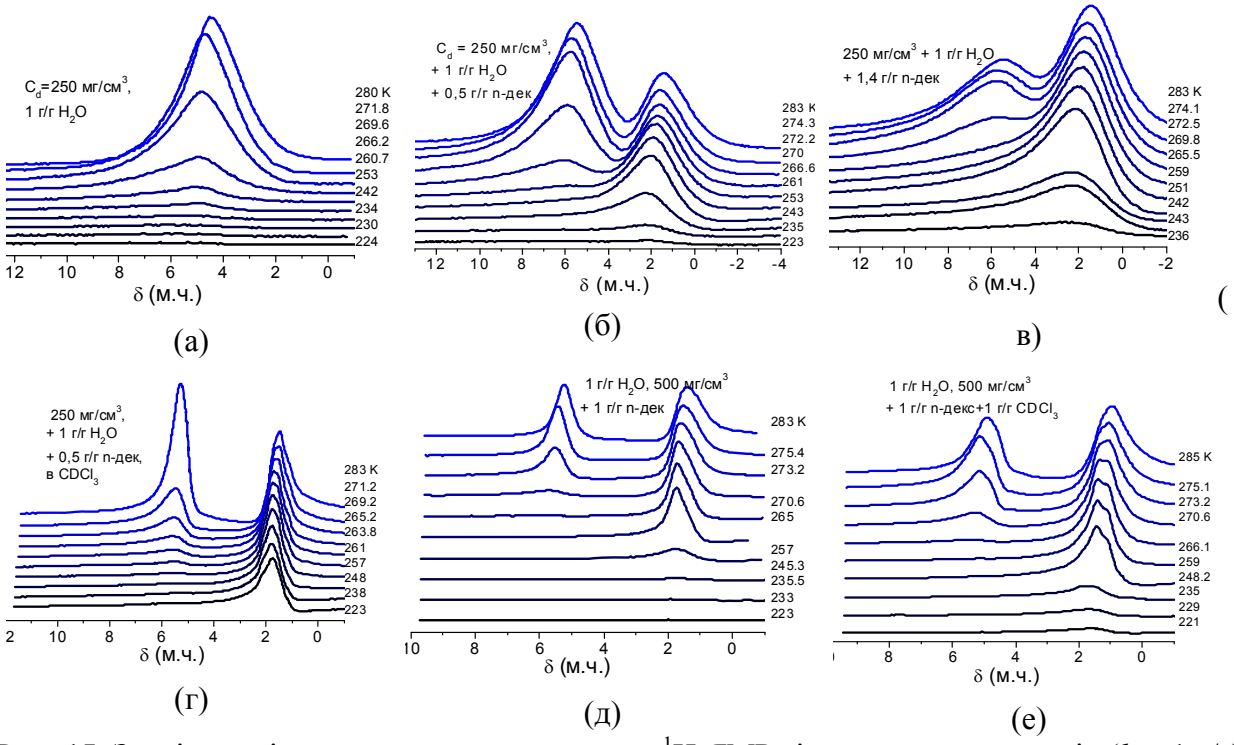


Рис. 15. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР гідратованих порошків (h = 1 г/г) суміші А-300/АМ-1 в присутності н-декану і $CDCl_3$ з насипною густиною 250 мг/см^3 (а-г) і 500 мг/см^3 (д, е) з добавками 0,5 г/г (б, г), 1,0 г/г (д, е) і 1,4 г/г (в) н-декану, а також хлороформу (г, е)

Як випливає з даних рис. 16, в, для композиту з насипною густиною C_d = 250 мг/см^3, максимальне зростання температури танення декану спостерігається для зразка, що містить 0,5 г/г адсорбованого алкану. Зростання кількості декану супроводжується відносним зниженням його температури танення. У разі, коли до композиту додавали надлишок хлороформу, що має значно нижчу температуру замерзання (T_f = 210 K), в твердий стан переходило не більше 15 % від загального вмісту н-декану. На рис. 16, г представлені результати вивчення впливу добавки невеликої кількості хлороформу на температуру танення алкану в зразку з насипною густиною C_d = 500 мг/см^3, що містить 1 г/г адсорбованого н-декану. При низьких температурах кількість незамерзаючого алкану збільшується, в той час як при високих – зменшується.

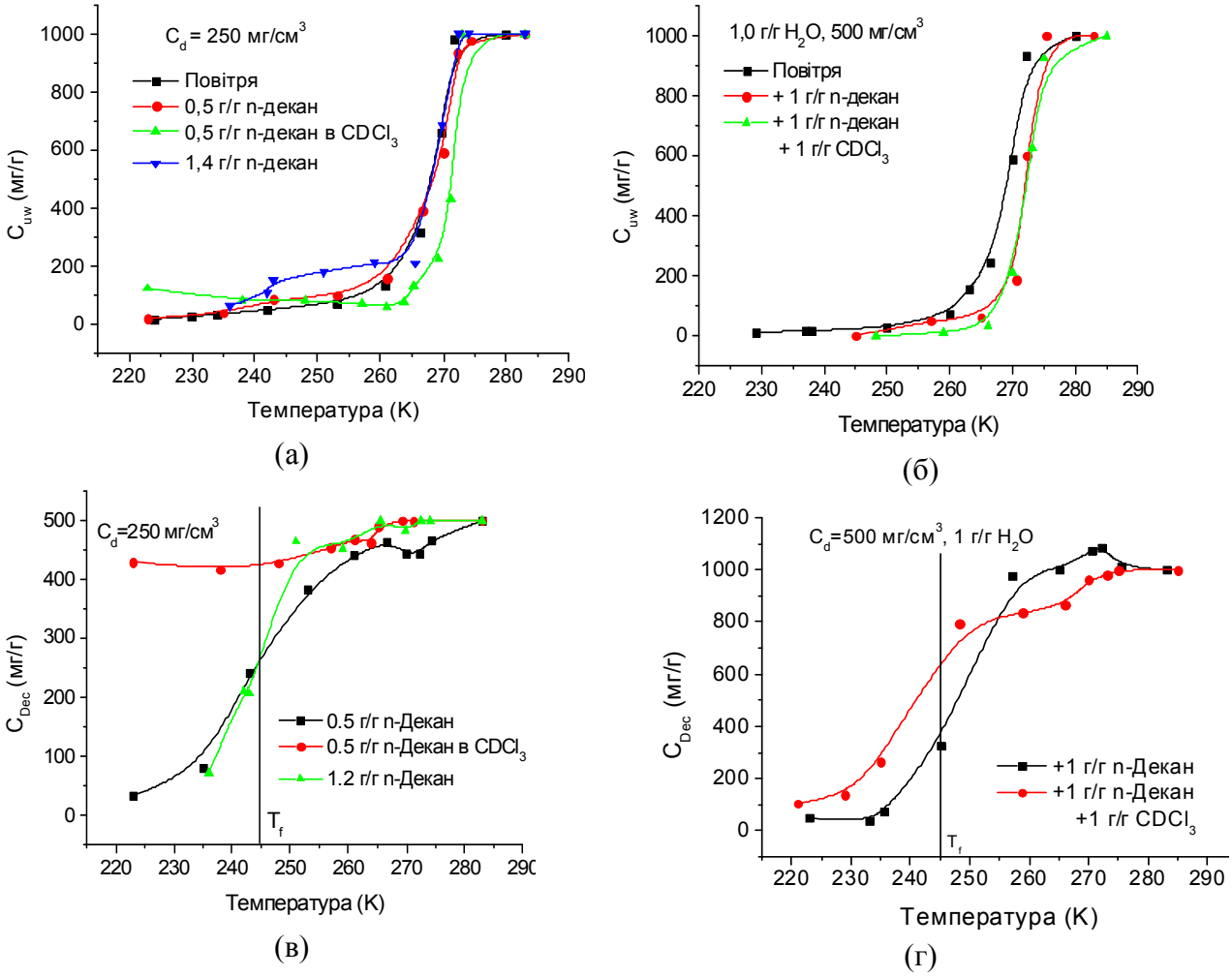
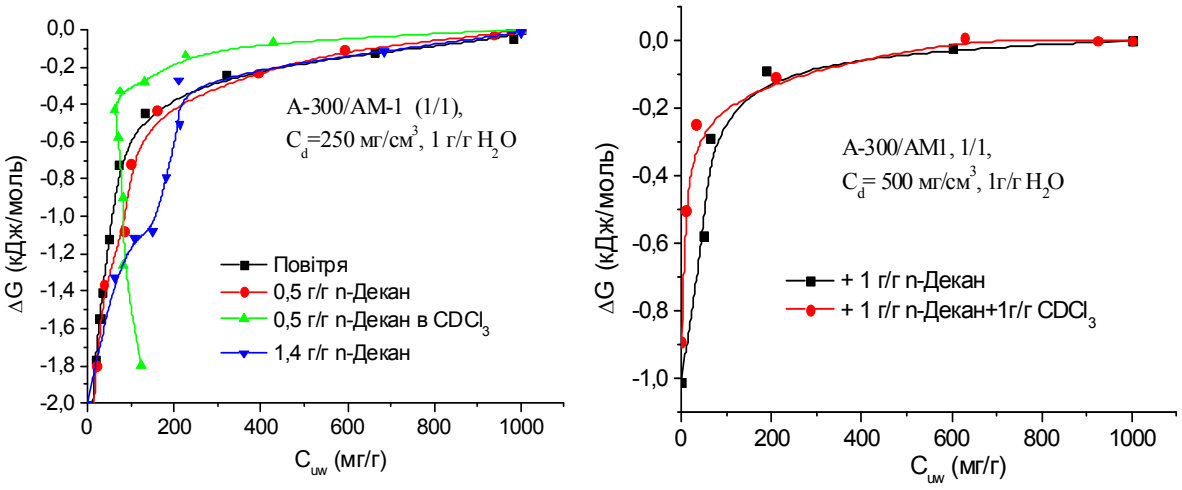


Рис. 16. Температурні залежності концентрацій незамерзаючої води і декана для композитної системи, що складається з гідратованої суміші (h = 1 г/г) 1/1 А-300/АМ-1 при різній кількості н-декана та $CDCl_3$

Отримані результати можна трактувати з точки зору формування в гетерогенних композитах, створених на основі гідратованих порошків гідрофільного і гідрофобного кремнеземів, супрамолекулярних систем за участю поверхні твердих тіл і адсорбованих на них молекул декану і води.

На підставі залежностей зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води для зв'язаної композитними системами А-300/АМ-1 за участю н-декану і $CDCl_3$ (рис. 17) можуть бути розраховані термодинамічні параметри шарів міжфазної води (табл. 4). Вплив слабополярних органічних добавок виявився чутливим до насипної густини композитної системи. При C_d = 250 мг/см^3 добавки декану приводять до деякого зростання міжфазної енергії води. У разі, коли C_d = 500 мг/см^3 реєструється зворотна залежність.



(а) (б)

Рис. 17. Залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води в композитних системах А-300/АМ-1 за участю н-декана та $CDCl_3$

Розподіли по радіусах кластерів адсорбованої води, які в умовах високої гідратації близькі до розподілів по радіусах міжчастинкових зазорів, наведені на рис. 18. При відносно малій величині C_d діапазон розмірів кластерів адсорбованої води з добавкою органічних речовин зростає (рис. 9,а), але в значно меншому ступені, ніж для більш ущільнених зразків (рис. 9,б). Звідси випливає, що в ущільнених зразках вода легше витісняється з вузьких міжчастинкових зазорів, формуючи кластери більшого радіусу. Ймовірно, при малій насипній густині додавання органічної фази впливає на міжчастинкові взаємодії гідрофобної та гідрофільної складових композиту, що приводить до такої їх перебудові, яка забезпечує більше зв'язування води.

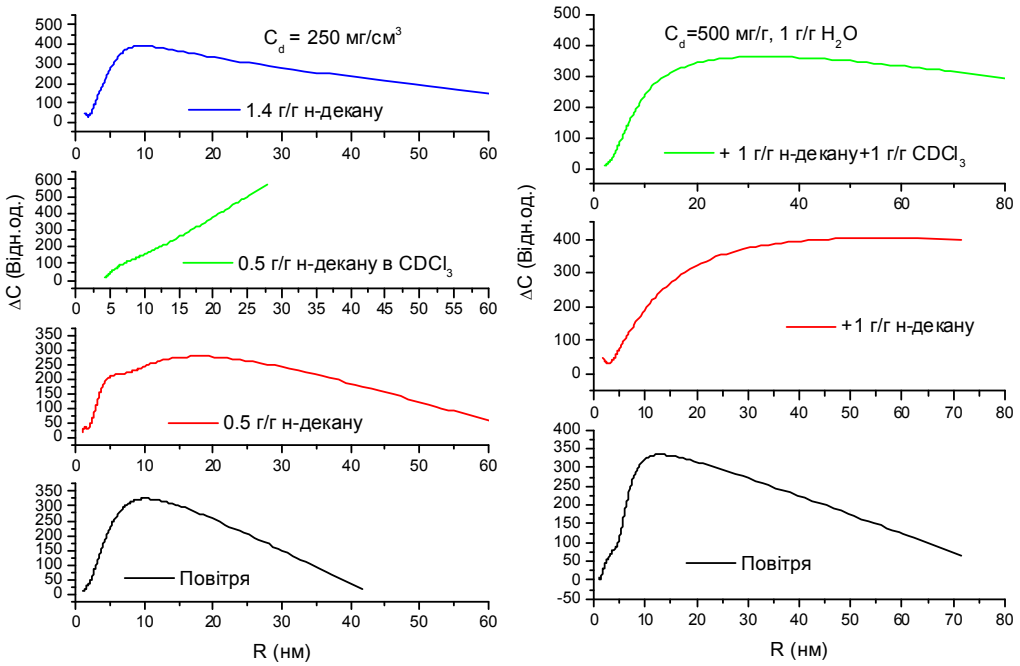
Таблиця 4. Характеристики шарів незамерзаючої води в композитної системі А-300/АМ-1 містить добавки н-декану та хлороформу.

Середовище	C_d, мг/см^3	C_{uw}^S, мг/г	C_{uw}^W, мг/г	ΔG^S, кДж/моль	γ_S, Дж/г
Повітря	250	133	867	–2,5	16,3
+0,5 г/г декан	250	160	840	–2,5	17,3
+0,5 г/г декан в $CDCl_3$	250	70	930	–	–
+1,4 г/г декан	250	200	800	–2,0	20,3
Повітря	500	75	925	-2,0	11,7
+1,0 г/г декан	500	13	987	–0,9	5,3
+1,0 г/г декан +1,0 г/г $CDCl_3$	500	53	947	–1,0	3,7

Складний характер впливу рідких гідрофобних речовин на зв'язування води і формування в міжчастинкових зазорах кластерів води різного розміру може бути пов'язане з утворенням гідратів комплексів вода-н-декан з різним співвідношенням компонентів.

Встановлено, що залежність енергії взаємодії води з поверхнею частинок композитної системи, створеної на основі гідрофільного і гідрофобного кремнеземів взятих в пропорції 1:1, має колоколоподібний вигляд з максимумом при $h = 3$ г/г. Вид залежності обумовлений складними процесами, що відбуваються при формуванні композитної системи за участю води. Під впливом механічного навантаження на початкових стадіях гідратації ($h \leq 1$ г/г) повітря в міжчастинкових зазорах як гідрофільної так і гідрофобної

компонент композиту заміщується водою. При великих значеннях *h* можлива перебудова взаємного розташування гідрофобних і гідрофільних часток (явище нанокоагуляції), яке супроводжується зростанням енергії взаємодії з водним середовищем. Подальше зростання гідратації приводить до часткового заміщення води в міжчастинкових зазорах гідрофобної компоненти повітрям, що спричиняє зменшення величини γ_S.



(а) (б)

Рис. 18. Розподіли по радіусах кластерів адсорбованої води для композитної системи А-300/АМ-1 (h = 1 г/г), що розрізняються за насипною густиною: (а) C_d = 250 мг/см^3; (б) – C_d = 500 мг/см^3

Неполярний н-декан і слабополярний хлороформ можуть чинити істотний вплив на зв'язування води композитною системою А-300/АМ-1. При цьому величина ефекту залежить від насипної густини композиту. Ймовірно, в нещільні зразках під впливом органічної фази можлива просторова перебудова гідрофобної і гідрофільної складових твердого композиту.

Поверхня композитної системи А-300/АМ-1 здатна здійснювати на адсорбований в міжчастинкових зазорах н-декан впорядковуючу дію, яка проявляється в стабілізації твердого декана при температурах значно вищих за його об'ємну температуру замерзання, що може бути пов'язано з формуванням гідратів вода-декан.

Тиксотропна система на основі суміші 2:1 гідрофільного та гідрофобного кремнеземів у водному середовищі

Фазовий стан суспензій гідрофобних порошків у воді залежить від багатьох факторів, таких як концентрація твердої фази співвідношення концентрацій гідрофобної та гідрофільної компонентів, температури, дифузії газоподібних речовин і ін. В складних гетерогенних 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. Можливо кілька типів молекулярних взаємодій у водних суспензіях – рідкого середовища з твердими частинками, нанорозмірних твердих частинок між собою і газоподібних речовин (повітря) з твердими (перш за все гідрофобними) частинками [94-96]. В результаті можуть формуватися як тверді, так і рідкі колоїди, а також колоїдні

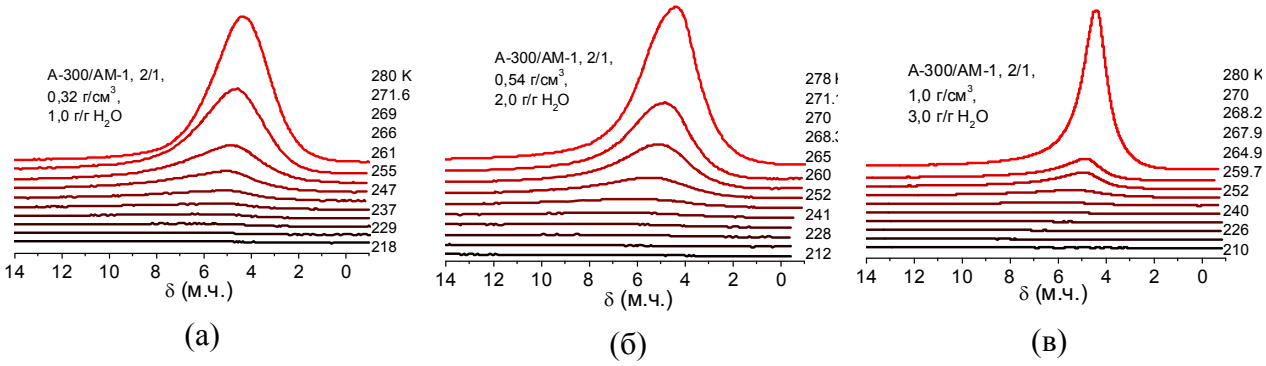
системи, що володіють тиксотропними властивості [97-99]. Якщо в рідинах, завдяки інтенсивним молекулярним рухам, термодинамічна рівновага встановлюється самовільно (міцелярні колоїди), то в сумішах нанорозмірних твердих тіл з різними гідрофобно-гідрофільними властивостями для досягнення термодинамічної рівноваги може знадобитися зовнішній вплив, зокрема перемішування з механічним навантаженням.

Проводилося вивчення фазового стану та параметрів зв'язування води з поверхнею твердих частинок концентрованої колоїдної системи, що складається з двох частин гідрофільного і однієї частини гидрофобного кремнезему.

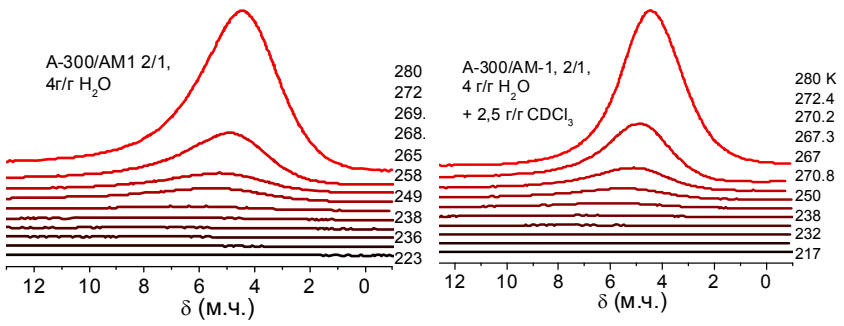
На рис. 19, а-г наведено зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води, адсорбованої композитною системою, яка складається з двох частин гідрофільного і однієї частини гідрофобного кремнезему в діапазоні концентрацій адсорбованої води 1–4 г/г сухої речовини а на рис. 19, д – для зразка, що містить 4 г/г H_2O в середовищі дейтерохлороформу. В спектрах спостерігається один сигнал води, хімічний зсув якого при $T = 283$ К становить близько 4,5 м.ч. Його інтенсивність зменшується зі зниженням температури відповідно до замерзанням адсорбованої води, при цьому хімічний зсув зростає (рис. 20).

Величина хімічного зсуву води, локалізованої в міжчастинкових зазорах кремнеземів, визначається середнім числом водневих зв'язків, в яких бере участь кожна молекула води, міцністю водневих зв'язків з поверхнею і наявністю в поверхневому шарі гідратних структур з надмірною зарядом (сольватованих протон). Як зазначалось в попередньому розділі, хімічний зсув неасоційованих води (газоподібний стан, неполярная середа) $\delta_H = 1–1{,}5$ м.ч; для тетракоординованої води в льоді – $\delta_H = 7$ м.ч.; для рідкої води, в залежності від температури, характерні проміжні значення – $\delta_H = 4–6$ м.ч., що відповідає участі кожної молекули в 2–3 водневих зв'язках зі своїми сусідами. У розчинах величина хімічного зсуву також визначається статистичними внеском від асоціатів вода-розчинена речовина [100-102].

Відповідно даних рис. 19, 20, вода в міжчастинкових зазорах композиту А-300/АМ-1 знаходиться у вигляді упорядкованих поліасоціатів, аналогічних кластерам в рідкій воді [45]. Зі зниженням температури впорядкованість води зростає, а в деяких випадках на поверхні утворюються структури, що характеризуються високим значенням хімічного зсуву, аж до $\delta_H = 8{,}5$ м.ч. Ймовірно, на поверхні присутня деяка кількість асоціатів, що містять сольватовані протони, хімічний зсув яких може складати $\delta_H = 12$ м.ч. [103]. Середовище хлороформу слабо впливає на величину хімічного зсуву адсорбованої води. Це свідчить про відсутність витіснення хлороформом води, що контактує з поверхнею [45], оскільки в умовах повного заповнення водою міжчастинкових зазорів композитних частинок дифузія слабополярних молекул може відбуватися досить повільно. Крім того, цей процес може бути енергетично не вигідним зважаючи на необхідність зміни структури агрегатів.



(а) (б) (в)



(г) (д)

Рис.19. Зняті при різних температурах спектри ^{1}H ЯМР води, адсорбованої композитною системою А-300/АМ-1 2/1, при $h = 1–4$ г/г. (а-г, відповідно) та при $h = 4$ г/г в середовищі $CDCl_3$ (д)

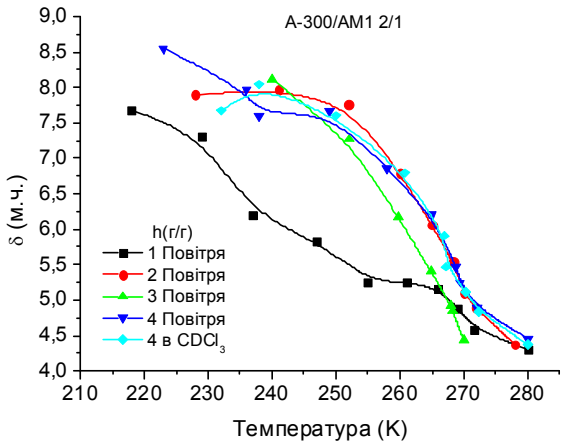
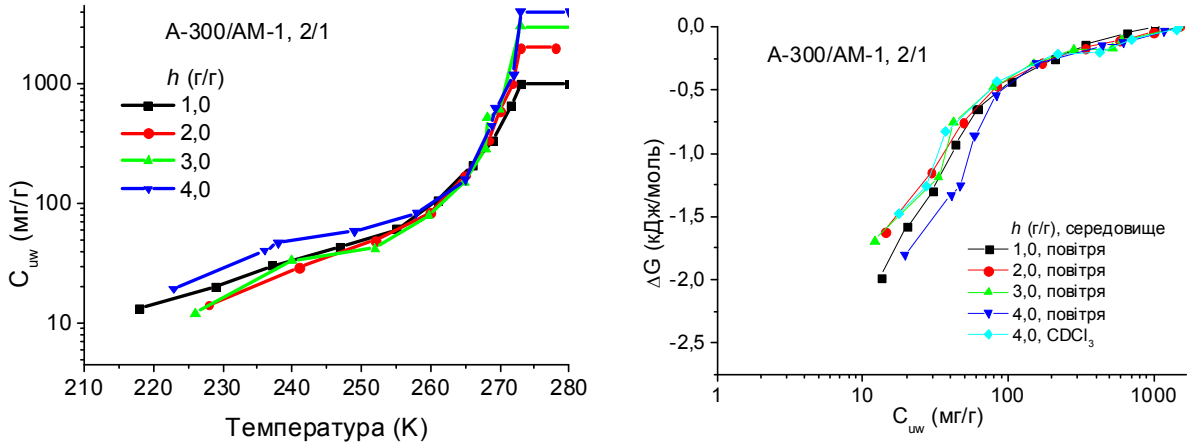


Рис. 20. Температурні залежності хімічного сзсуву води, адсорбованої в міжчастинкових зазорах композиту 2/1 А-300/АМ-1 при різному рівні гідратованості

На рис. 21 представлені температурні залежності концентрації незамерзаючої води (рис. 21,а) і розраховані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води ΔG (C_{uw}) (рис. 21, б).



(а) (б)

Рис.21. Температурні залежності зміни концентрації незамерзаючої води (а) і побудовані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б)

Характеристики шарів зв'язаної води в композитних системах А-300/АМ-1 наведено в табл. 5. З ростом концентрації води в композитній системі, підвищується його насипна густина, кількість сильнозв'язаної води і величина міжфазної енергії. На відміну від системи, що не містить кремнезему А-300, або містить рівні кількості гідрофобної та гідрофільної компоненти (див. розділи 2.3) залежність $\gamma_S(h)$ монотонно зростає в усьому діапазоні зміни гідратованості (табл.5, рис. 22,а). Насипна густина зразків могла бути визначена лише для зразків, що містять $h \leq 3{,}0$ г/г. При $h < 4$ г/г міжфазна енергія води для композиту, що містить вдвічі більше гідрофільного кремнезему виявилася меншою, ніж для інших гідрофобних систем, тобто не існує симбатного взаємозв'язку між гідрофільними властивостями композитної системи і енергією зв'язування води. Зростання кількості адсорбованої води в чотири рази призводить до відносно невеликого (до 30%) зростання величини міжфазної енергії. Тобто в діапазоні $1 < h < 4$ г/г, додавання нових порцій води не приводять до помітного зростання її зв'язування з поверхнею композитних частинок. Можливою причиною слід вважати формування гетерогенної системи за участю повітря, яке не дозволяє контактувати з поверхнею великій кількості присутньої в зразку води. При додаванні до зразка з $h = 4$ г/г 2,5 г/г дейтерохлороформу відбувається невелике зменшення величини міжфазної енергії (табл. 5), зумовлене зменшенням кількості сильнозв’язаної води, що свідчить про можливість часткового витіснення міжфазної води хлороформом.

Таблиця 5. Характеристики шарів незамерзаючої води в композитній системі 2:1 А-300/АМ-1 з різною гідратованістю

h, г/г	C_d, г/см^3	C_{uw}^S, мг/г	C_{uw}^W, мг/г	ΔG^S, кДж/моль	γ_S, Дж/г
1	0,32	60	940	-2,5	11,6
2	0,54	85	1415	-2,2	13,1
3	1,00	75	1425	-2,3	13,7
4	-	98	1402	-2,5	15,7
4 ($CDCl_3$)	-	85	1415	-2,0	14,4

Для композитів з різною гідратованістю спостерігаються схожі за виглядом розподіли по радіусах кластерів адсорбованої води (рис. 22, б). На них ідентифікуються два максимуми при $R = 5$–7 і 20–30 нм. Значна частина води входить до складу кластерних структур, радіус яких становить $R = 20$–40 нм за винятком зразка, що містить 3 г/г адсорбованої води, де провести вимірювання інтенсивності сигналу незамерзаючої води поблизу $T = 273$ K не вдалося (рис. 19,в).

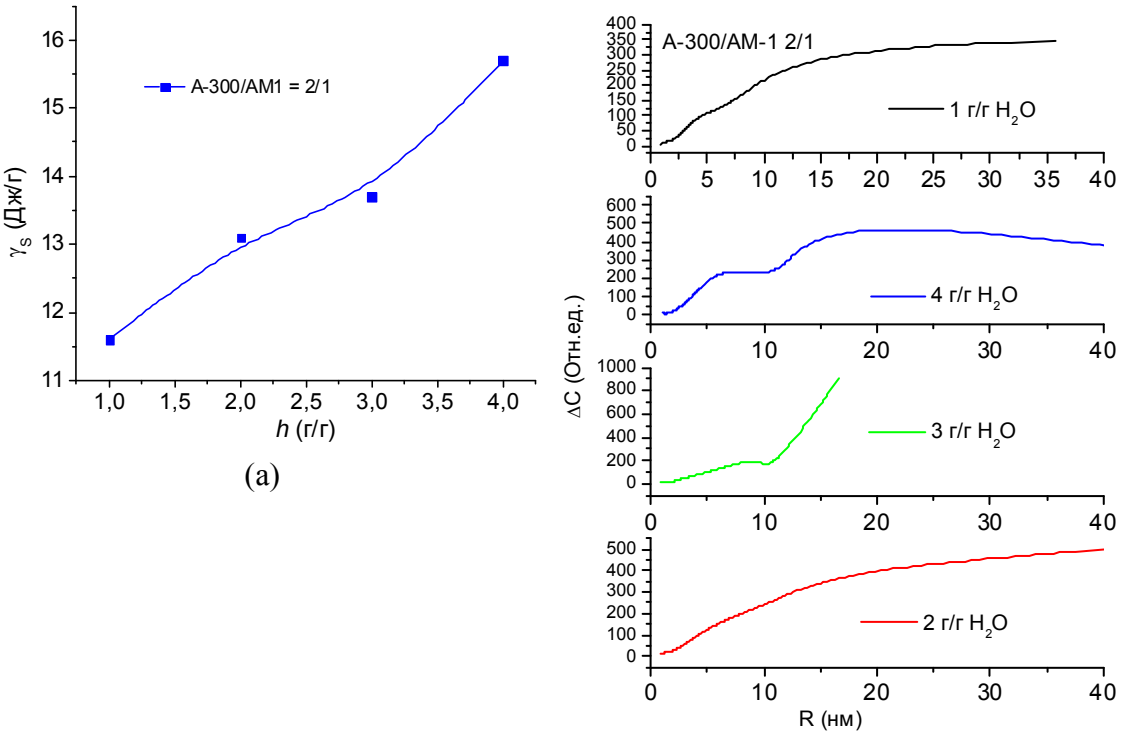
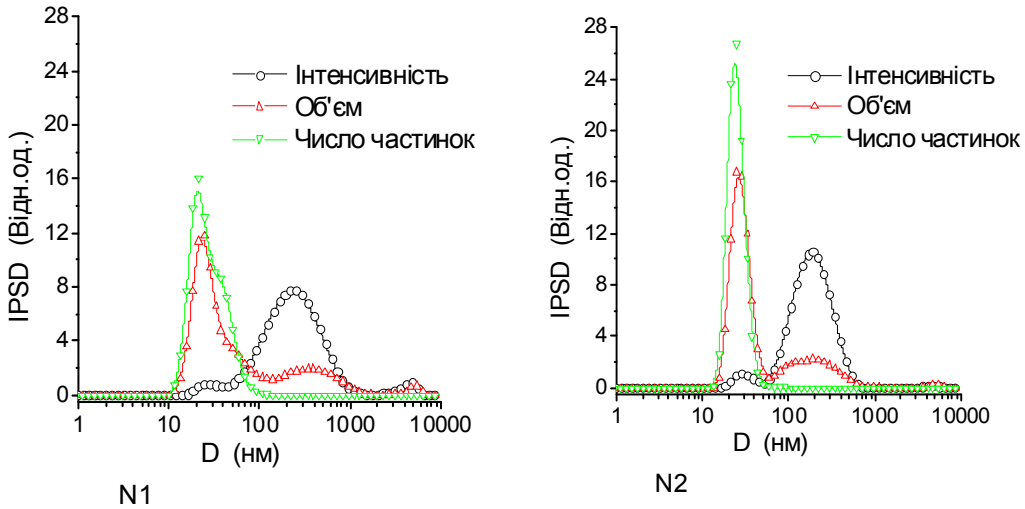
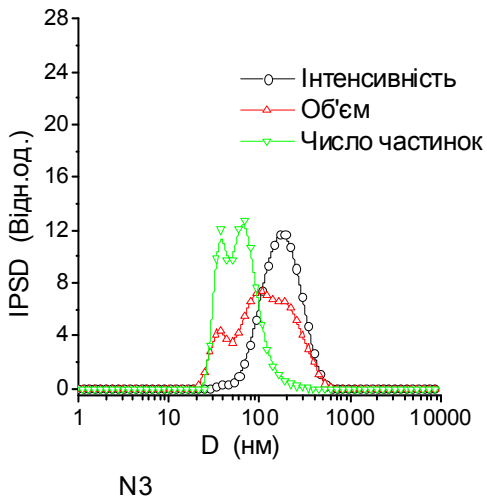


Рис. 22. Залежність величини міжфазної енергії від кількості води в композиті 2А-300/1АМ-1 (а) і розподілу по радіусах кластерів адсорбованої води при різній гідратованості системи (б)

В концентрованих суспензіях, до яких відносяться вивчені композитні системи можуть існувати сильні міжчастинкові взаємодії, величина яких залежить від концентрації твердої фази. На рис. 23 представлені результати вимірювання розподілів за діаметрами частинок композиту, зняті методом лазерної кореляційної спектроскопії при розведенні зразка, що містить 2 частини гідрофільного, одну частину гідрофобного кремнезему і 3 г/г води до 5, 1,4 і 0,23 мас% сухої речовини (зразки 1-3) після ультразвукової обробки протягом 10 хв (зразки 2,3) і 40 хв – зразок 1. На рис. 23,б наведено криві залежності від діаметра частинок інтенсивності сигналу розсіяного світла, об’єму і числа частинок.





(в)

Рис. 23. Розподіли за розмірами частинок у водній суспензії композиту 2/1 А-300/АМ-1 різної концентрації

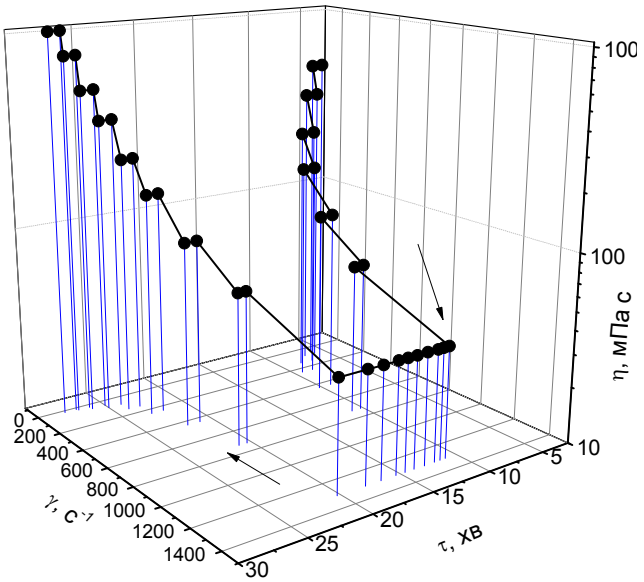
В максимально концентрованій суспензії (зразок 1, рис. 23,а) близько двох третин загального об'єму частинок складають ті, діаметр яких знаходиться в діапазоні $D = 10$–80 нм, а третина – в діапазоні $D = 200$–1000 нм. При розведенні суспензії, об'єм великих частинок дещо зменшується (зразок 2, рис. 23,б), а в розведеній суспензії на кривій розподілу фіксуються три максимуму при $D = 30$, 100 і 300 нм (рис. 23,в). Оскільки стабільна високо концентрована суспензія (5,5 мас.%) утворюється тільки в разі тривалої обробки ультразвуком, слід зробити висновок, що для композитів, приготовлених на основі сумішей гідрофільного і гідрофобного кремнеземів характерні сильні міжчастинкові взаємодії, величина яких залежить від способу приготування зразка. Виявилося, що композит 2/1 А-300/АМ-1, який містить 3 г/г адсорбованої води має високі тиксотропні властивості. Безпосередньо після приготування він має вигляд рухомої пасти, з в'язкістю рідкої сметани. Однак, після декількох годин витримування без механічних навантажень він перетворюється на тверду речовину, яка може подрібнюватися на складові і має вигляд вологого порошку (рис. 24,а). Такий процес є оборотним, оскільки після легкого розтирання в ступці порошок знову перетворюється на в'язку рідину (рис. 24,б).

(а)

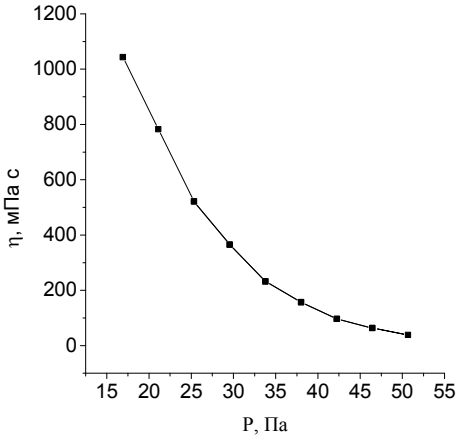
(б)

Рис. 24. Зміна фазового стану композиту 2/1 А-300/АМ-1, що містить 3 г/г H_2O: вихідного (а) і після легкого перетирання в порцеляновій ступці (б)

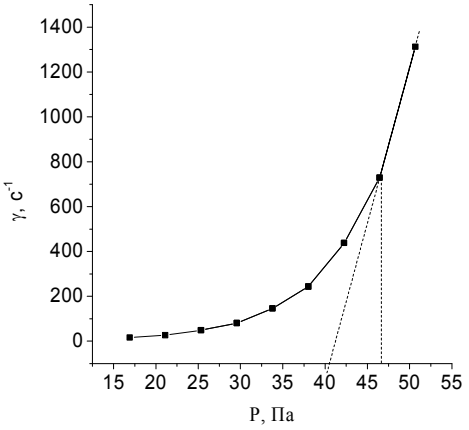
На рис. 25 представлені результати вимірювання зсувної в'язкості в часі при різних зсувних навантаженнях, отриманих на віскозіметрі «Реотест» з циліндричною вимірювальною камерою. Вимірювання здійснювалися в режимі ступеневої зміни зсувних навантажень. По мірі зростання зсувного навантаження від 0 до 1300 $с^{-1}$, в'язкість колоїдної системи зменшується від 90 до 30 мПа с. Витримування зразка протягом 10 хв. при постійному зсувовому навантаженні не приводить до зміни його в'язкості, в той час як повернення системи до стабільного стану (відсутність навантаження) супроводжується відчутним (в порівнянні з вихідним значенням) зростанням в'язкості. Таким чином, колоїдна система на основі суміші 2/1 гідрофільного і гідрофобного кремнеземів у водному середовищі не оборотна і під впливом механічного навантаження в робочому циліндрі віскозиметра змінює свої в'язкістні властивості в бік збільшення.



(а)



(б)



(в)

Рис. 25. Залежність ефективної в'язкості (η, мПа с) від градієнта швидкості зсуву (γ, $с^{-1}$) в часі (*t*, хв.) (а); ефективної в'язкості (η, мПа с) від напруги зсуву (*P*, Па) (б) і градієнта швидкості зсуву (γ, $с^{-1}$) від напруги зсуву (*P*, Па) (в)

Можна зробити висновок, що композитна система, отримана шляхом спільного перетирання 2 частин гідрофільного кремнезему А-300 і 1 частини гідрофобного кремнезему АМ-1 формує стійкі агрегати, в яких первинні частинки мають діаметр 10–20 нм, а зазори між частинками утворюють розвинену систему мезопор. Під впливом механічного навантаження мезопори можуть бути заповнені водою, яка знаходиться в кластеризованому стані, що характеризується участю кожної молекули води в 2–3 водневих зв'язків. Основна частина міжфазної води входить до складу кластерів, радіус яких не перевищує 40 нм. Суспензія, приготовлена на основі суміші 2/1 гідрофільного та гідрофобного кремнеземів і 1 г/г води в залежності від механічної навантаження може знаходиться в стані в'язкої рідини або вологого порошку, тобто має високі тиксотропні властивості. При диспергуванні у водному середовищі такий композит формує агрегати діаметром 80–100 і 200–1000 нм, що свідчить про інтенсивні міжчастинкові взаємодії. Енергія взаємодії поверхні композиту з водним середовищем збільшується від 10 до 15 Дж/г з ростом вмісту води від 1 до 4 г/г. Під впливом навантаження зсуву, в'язкість суспензії зменшується на порядок, а потім відновлюється на рівні, який перевищує вихідний майже в два рази.

Квантово-хімічні розрахунки

Квантово-хімічні (QC) розрахунки методом теорії функціоналу густини (DFT) проводили з використанням гібридного функціоналу ωB97X-D (позначений як wB97XD в GAUSSIAN 09) з базисом cc-pVDZ з використанням програм GAUSSIAN 09 [104] та GAMESS 2019 R2 [105,106]. Ефекти сольватації аналізували за допомогою методу сольватації SMD [107], реалізованого в GAUSSIAN 09 та GAMESS. Для обчислення вільної енергії сольватації Гіббса (індекс s), $\Delta G_s = G_l - G_g$, де G_l і G_g – вільні енергії Гіббса молекули, вільної або зв'язаної з кластером діоксиду кремнію в рідкому (l) і газовому (g) середовищі, відповідно. Розрахунки проводили з урахуванням поправок на вільну енергію Гіббса в газовій фазі та для сольватованих молекул та кластерів діоксиду кремнію з використанням геометрії, оптимізованої за допомогою ωB97X-D/cc-pVDZ. Ефекти сольватації та ступінь гідрофобізації аналізували для кластерів кремнезему з 8 тетраедрами з різною кількістю груп OH та триметилсилільних (TMS). ωB97X-D функціонал був обраний для отримання більш адекватних результатів для газової та рідкої (SMD) фаз як з гідрофільними, так і з гідрофобними розчинниками.

Функції розподілу значень δ_H розраховували за допомогою простого рівняння

$$f(\delta_{\mathrm{H}}) = (2\pi\sigma^2)^{-0.5} \sum_j \exp[-(\delta_j - \delta_{\mathrm{H}})^2 / 2\sigma^2], \quad (5)$$

де j – число атомів H, σ^2 – дисперсія розподілу, а δ_j – розрахункове значення j-го атома H. Великі структури (до 15000 атомів) були розраховані за допомогою методу PM7 (MOPAC 2016) [108,109]. Для розрахунку функцій $f(\delta_{\mathrm{H}})$ за допомогою результатів PM7 використовували калібрувальну функцію для опису залежності між атомними зарядами q_H (PM7) та значеннями δ_H (з DFT розрахунків)

$$\delta_{\mathrm{H}} = -27.38435372 + 83.67491184 \times q_{\mathrm{H}}. \quad (6)$$

Рівняння (6) використовували для обчислення спектрів ^{1}H ЯМР водних кластерів зв'язаних з кремнеземами. Для обчислення констант в рівнянні (6) у лінійному наближенні значення δ_H визначали для кількох водних кластерів, розрахованих методом GIAO/ωB97X–D/cc–pVDZ як різницю між ядерним магнітним екрануванням тетраметилсилану (TMS) в якості стандарту (σ_{TMS}) та досліджених систем (σ) за ізотропними значеннями (слід тензору магнітного екранування) $\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$

[106]. Ці ж кластери були розраховані за допомогою методу PM7 для отримання значень q_H. Зауважимо, що подібні прості кореляції δ від q відсутні для атомів, що не є воднем, через складні фактори, що впливають на тензори магнітного екранування багатоелектронних атомів. Крім того, константи рівняння (6) для атомів H у різних сполуках (наприклад, різні органічні та неорганічні речовини) різні для різних типів сполук, а також залежать від типів використовуваних *ab initio* або DFT та напівемпіричних (наприклад, PM3, PM6, та PM7) методів [110,111].

Геометрія кластерів була оптимізована за допомогою методів DFT (ωB97X−D/cc−pVDZ) з Gaussian 09 та GAMESS (2019 R1 і R2) (системи з числом атомів <400) або PM7 (як малі, так і великі системи). Візуалізація розрахункових структур проводилася за допомогою програмних пакетів GaussView 5.09 [112], ChemCraft [113] та UCSF Chimera [114]

Гідрофобізація кремнезему приводить до зменшення енергії взаємодії не тільки з водою, а й зі спиртом (рис. 26). Проте для останнього зменшення є більш повільним за рахунок наявності гідрофобної групи CH_3CH_2 в молекулі спирту. Для гексану як розчинника залежність вільної енергії сольватації від ступеня гідрофобізації кремнезему незначна. Ці особливості сольватації в залежності від типу розчинника пояснюють яким чином можуть поводитись складні суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів у водному середовищі та при додаванні неполярних чи слабо полярних розчинників та як може змінюватися кластеризація рідин на межах поділу фаз (рис. 27 та 28, табл. 6 та 7).

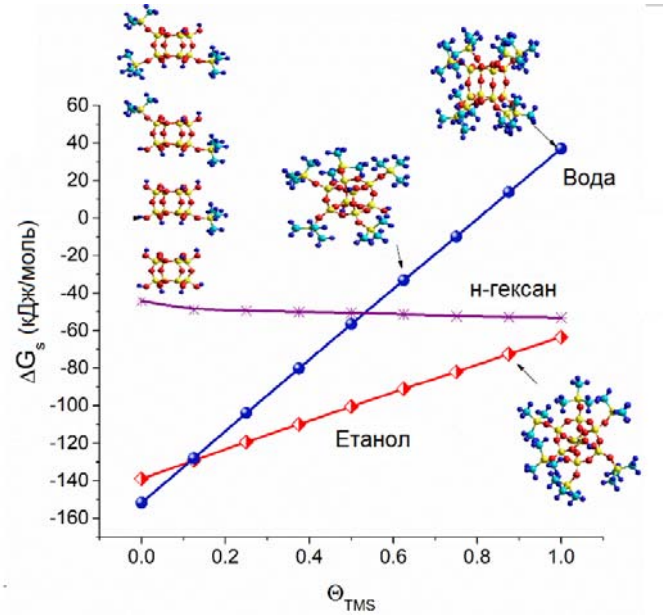


Рис. 26. Вільна енергія Гіббса сольватації по відношенню до числа триметилсилільних груп (TMS) у кремнеземних кластерах Si_8O_{12} $(OH)_n(OSi\ (CH_3)_3)$ 8-n (n = 8, 7, 6,… 0), розрахована за допомогою SMD/ωB97X-D/cc-pVDZ//cc-pVDZ для води, етанолу та н-гексану як розчинників

При частковій гідрофобізації (в AM1 може залишатися певна кількість OH груп, які не були заміщені на диметилсилільні, рис. 27, модель з правого боку), утворення приповерхневих кластерів води має певні обмеження, тому ця вода є слабоасоційованою, проте сильно зв'язаною. На поверхні гідрофільного кремнезему таких обмежень немає, проте молекулярна рухливість цієї води також зменшена за рахунок сильних зв'язків з поверхневими групами. Це показано у появі значних хімічних зсувів, які не характерні для об'ємної води (рис. 27 та 28, спектри).

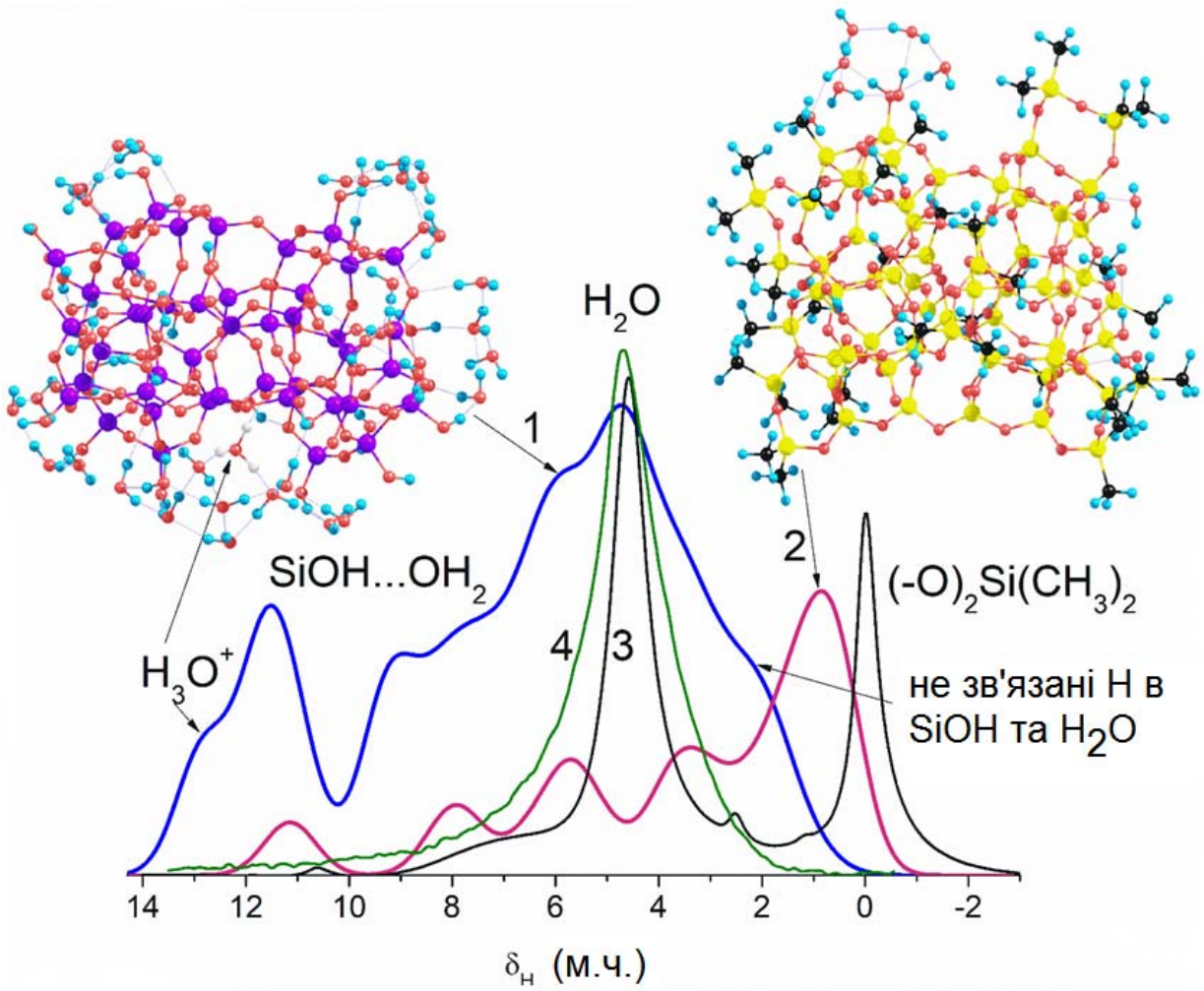


Рис. 27. Теоретично (GIAO/ωB97X-D/cc-pVDZ) розраховні спектри ^{1}H ЯМР води (молекули та іони), зв'язаної з гідрофільним (крива 1, 44 тетраедри $SiO_{4/2}$ + $43H_2O$) та гідрофобним AM1 (крива 2, 44 $SiO_{4/2}$ + $19Si(CH_3)_2$ + $9H_2O$) кластерами кремнезему, а також лінії ^{1}H, зв'язані з групами ≡SiOH та $(-O)_2Si(CH_3)_2$; та експериментальні ^{1}H MAS (крива 3) та статичні (крива 4) ЯМР-спектри суміші A-300/AM1 (зверніть увагу, що поверхневі групи SiOH та $(-O)_2Si(CH_3)_2$ в A-300 та AM1 не дають внеску в спектр (4) статичного зразку)

Таблиця 6. Розрахунок самосольватації з використанням SMD/ωB97X-D/cc-pVDZ (GAMESS 2019 R2) (ΔG_s величини в дужках показують BSSE-корекцію).

Розчинник	ΔG_s (кДж/моль) (BSSE)	μ (D)
Хлороформ	-20,1 (-12,2)	1,46
n-гексан	-16,4 (-8,5)	0,05
Вода	-19,1 (-11,1)	2,15

Таблиця 7. Розрахунок молекулярної сольватації в водних розчинах з використанням SMD/ωB97X-D/cc-pVDZ (GAMESS 2019 R2) (ΔG_s величини в дужках показують BSSE-корекцію)

Розчинник	ΔG_s (кДж/моль) (BSSE)	μ (D)
Хлороформ	-26,4 (-18,4)	1,56
n-гексан	-24,6 (-16,7)	0,04

Якщо води в системі з гідрофільними чи гідрофобними частинками достатньо багато, то її хімічний зсув близький до того, що спостерігається для водного середовища (рис. 28). Якщо в системі з гідрофільними та гідрофобними частинками води багато, то може відбуватися перебудова агрегатів та агломератів так, що контакти гідрофобних частинок з водою суттєво зменшуються. Це явище відкриває додаткові можливості по керуванню будовою, тобто властивостями, наноструктурованих гідрофільно-гідрофобних сумішей.

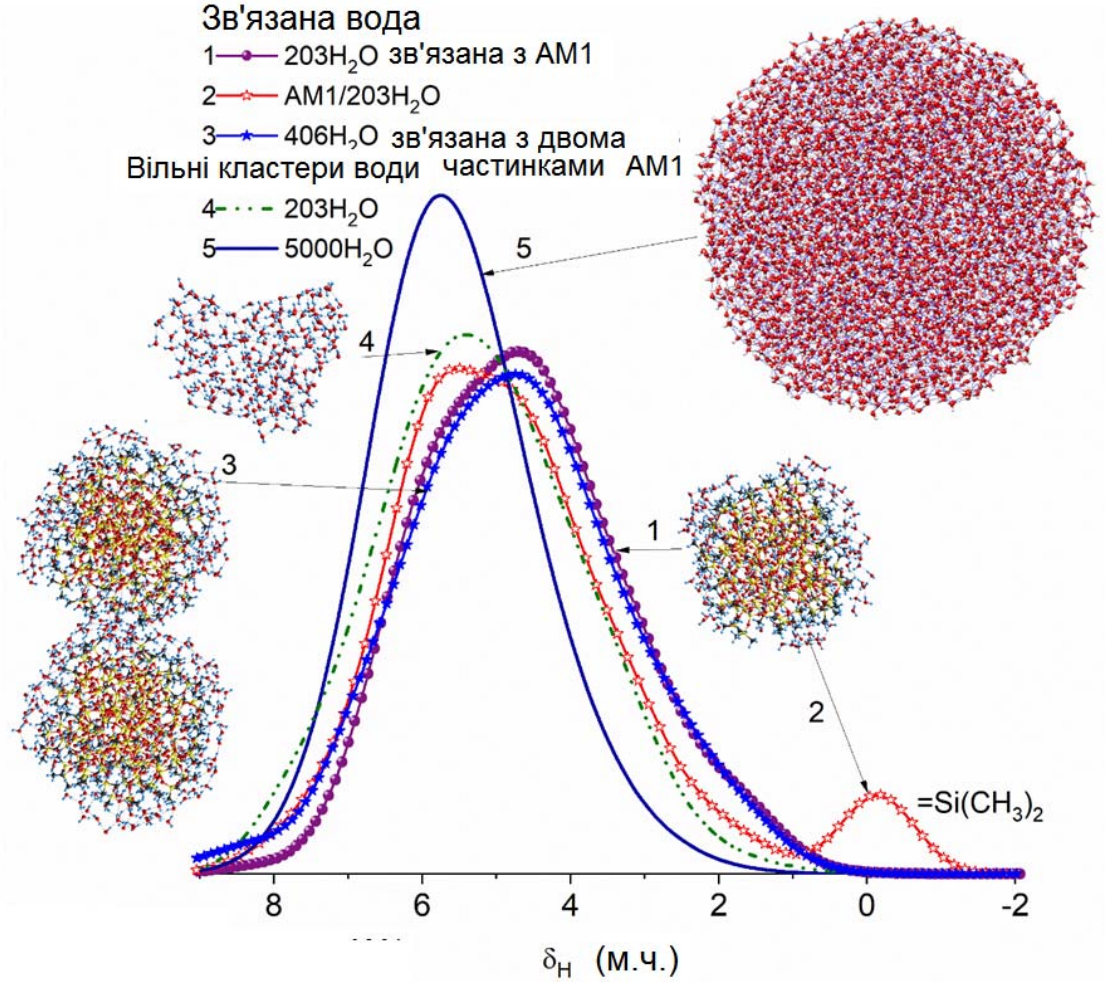


Рис. 28. Теоретично розраховані спектри ^{1}H ЯМР води, зв'язаної з частинками AM1 із 182 тетраедрів (криві 1-3): (1) 203H_2O, зв'язаних з частинкою AM1, (2) усі атоми H у 203H_2O/AM1 та (3) 406H_2O, зв'язані з двома сусідніми частинки AM1; та вільні водні кластери (криві 4-6): (4) 203H_2O (оптимізована водна оболонка частинки AM1 після видалення частинки) та (5) 5000H_2O. Криві розраховували за значеннями q_H (PM7) з кореляційною функцією δ_H по відношенню до q_H

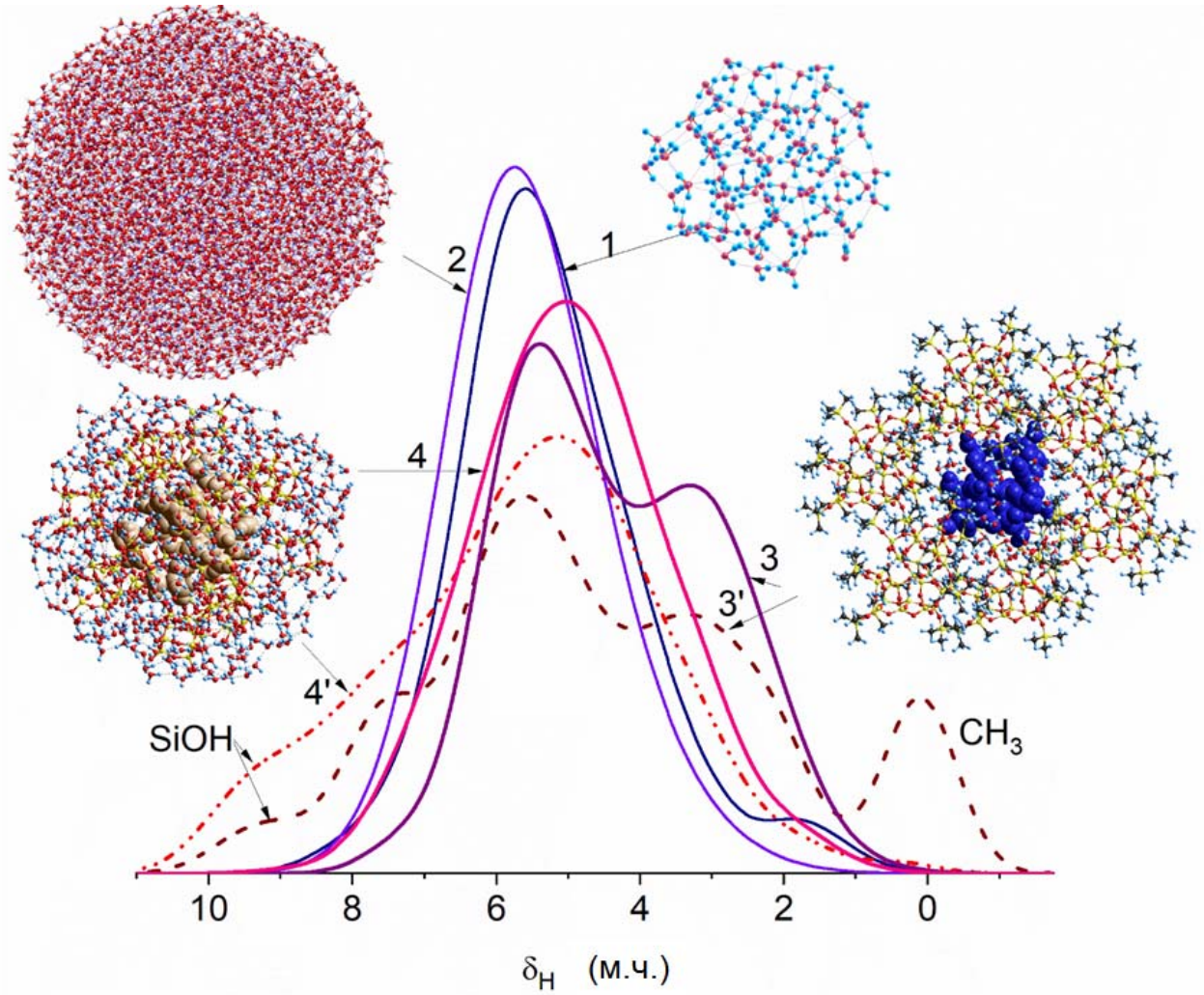


Рис. 29. Теоретично розраховані спектри ^{1}H ЯМР (1) 100H_2O (ωB97X-D/cc-pVDZ) та PM7 з кореляційною функцією δ_H проти q_H для (2) 5000H_2O, (3 - лише H_2O, 3' - всі H в системі) гідрофільний кластер кремнезему з 22 тетраедрами ($SiO_{4/2}$) та 16OH, оточений 65H_2O, та шість гідрофобних кластерів кремнезему з 22 $SiO_{4/2}$ з 15 групами TMS та OH (залишковий на місці, недоступному для реакції молекули силану з SiOH) та (4 - лише H_2O, 4'- всі H в системі) гідрофобний кластер кремнезему з 8 групами $SiO_{4/2}$ та 8 TMS, оточений 18 гідрофільними кластерами кремнезему з 8 $SiO_{4/2}$ (кожен з 8OH) та молекулами води (387H_2O)

Висновки

Встановлено, що до певного вмісту води гідрофобні порошки знаходяться в термодинамічно нерівноважному стані і при зовнішньому впливі (додавання гідрофобних речовин або води) скачкоподібно переходять в більш стабільний стан, який характеризується іншим розподілом між частинками твердої фази, рідини та повітря

Гідрофобні речовини стабілізують слабоасоційовану форму води, що дозволяє створювати концентровані суспензії, що містять близькі за величиною кількості води та рідкої гідрофобної речовини.

Для концентрованих суспензій гідрофобного кремнезему та його сумішей 1/1 та 1/2 з гідрофільним кремнеземом досліджено вплив механічної обробки на в’язкість суспензії та їх стабільність для суспензій в діапазоні h = 2-8 г/г. На основі проведених робіт встановлено, що в’язкість та фазовий стан суспензій дуже чутливі до способу створення механічних навантажень, концентрації суспензій та швидкісного режиму навантажуючого

пристрою. Всі типи композитних систем виявили значні тиксотропні властивості, що проявляються в залежності в'язкості від часу витримування зразка в стаціонарних умовах. Цей ефект існує як в статичних, так і в динамічних умовах. В статичних умовах після припинення дії механічних навантажень рідка суспензія через 0,2-2 години затвердіває і перетворюється в речовину, що має всі ознаки твердого тіла. В динамічних умовах під дією зростаючих навантажень в'язкість суспензії може зменшуватись в 5-10 разів. Стабілізація навантажень при певному їх значення дозволяє вийти на стаціонарні значення в'язкості. Поступове зменшення навантажень до нуля супроводжується зростанням в'язкості до величини, що в 2-3 рази перевищує вя'зкість колоїдної системи до початку дії навантажень. Означені ефекти пов'язані із формуванням багатофазної самоорганізованої супрамолекулярної системи, що складається з гідрофобних та гідрофільних частинок кремнезему, наноструктурованої води в їх міжчастинкових зазорах та мікропухирців повітря, адсорбованого переважно на гідрофобних частинках метилкремнезему.

Публікація містить результати досліджень, проведених частково за грантової підтримки за конкурсним проектом цільової програми наукових досліджень НАН України (Договір №19) та при грантовій підтримці Національного фонду досліджень України (Договір № 176).

Література

1. *Evans D.F., Ninham B.W.* Molecular forces in self organisation of amphiphiles // J. Phys. Chem. − 1986. − V. 90, No 2. − P. 226−234.
2. *Franks F.* In: Water: A comprehensive treatise // edited by F. Franks – NY: Plenum, 1975. − V. 4. − P. 1−94.
3. *Pangali C., Rao M., Berne B.J.* A Monte Carlo simulation of the hydrophobic interaction // J. Chem. Phys. − 1979. −V.71. − P. 2975−2981.
4. *Chan D.Y.C., Mitchell D.J., Ninham B.W., Pailthorpe B.A.* In: Water: A comprehensive tretise // edited by F. Franks – NY: Plenum, 1975. − V. 6. − p. 239 − 278.
5. *Pratt L.R., Chandler D.* Theory of the hydrophobic effect // J. Chem. Phys. – 1977. − V.67. − P. 3683−3704.
6. *Kolomeisky A.B., Widom B.* Model of the hydrophobic interaction // Faraday Discuss. − 1999. − V.112. − P.81−89.
7. *Besseling N.A.M., Lyklema J.* Molecular thermodynamics of hydrophobic hydration // J. Phys. Chem. B. − 1997. − V.101. − P.7604−7611.
8. *Besseling N.A.M., Lyklema J.* Reply to comment on "Molecular thermodynamics of hydrophobic hydration" // J. Phys. Chem. B. − 1998. − V.102, No 44. − P.8943−8944.
9. *Yakubov G.E., Butt H.J., Vinogradova O.I.* Interaction forces between hydrophobic surfaces. Attractive jump as an indication of formation of "stable" submicrocavities // J. Phys. Chem. B. − 2000. − V.104, No 15. − P.3407−3410.
10. *Кирсанов Е.А., Матвеенко В.Н.* Неньютоновское поведение структурированных систем. − Москва: Техносфера, 2016. – 384с.
11. *Nguyen C., Desgranges F., Roy G. et al.* Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – hysteresis phenomenon // Int. J. Heat Fluid Flow. – 2007. V. 28, No 6. – P. 1492–1506.
12. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M. et al.* Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica // Langmuir. – 2018.−V. 34. – P. 12145−12153.

13. *Gun'ko V.M.,Turov V.V., Pakhlov E.M. et al.* Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica // J. of non-crystalline solids. – 2018. − V. 500. − P. 351−358.
14. *Пат. UA 138023 U* Спосіб переведення в водне середовище суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів шляхом використання високих механічних навантажень / Крупська Т.В., Туров В.В., Гунько В.М., Картель М.Т. − Опубл. 2019.
15. *Пат. UA 138129 U* Спосіб переведення гідрофобного кремнезему в водне середовище шляхом використання високих механічних навантажень / Крупська Т.В., Туров В.В., Картель М.Т. − Опубл. 2019.
16. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. − Киев: Наукова думка, 2003. − 416 с.
17. *Blitz J.P., Gun'ko V.M. (Eds.)* Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Springer. 2006. – Vol. 228. – P. 91 – 102.
18. Кремнеземы в медицине и биологии / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Ставрополь, 1993. – 259 с.
19. *Liang X.-J.* Nanopharmaceutics: the potential application of nanomaterials // World Scientific Publishing Company, 2013. – 604 p.
20. *Scheiblhofer S., Machado Y., Feinle A. et al.* Potential of nanoparticles for allergen-specific immunotherapy – use of silica nanoparticles as vaccination platform // Expert opinion on drug delivery. – 2016. – V. 13, No 12. – P. 1777−1788.
21. *Virginio V.G., Bandeira N.C., Munhoz F. dos Anjos Leal, at el.* Assessment of the adjuvant activity of mesoporous silica nanoparticles in recombinant Mycoplasma hyopneumoniae antigen vaccines // Heliyon. – 2017. – V. 3. – P. 1-16.
22. *Skrastina D., Petrovskis I., Lieknina I. et al.* Silica nanoparticles as the adjuvant for the immunisation of mice using hepatitis B core virus-like particles // PLOS ONE. – 2014. – V. 9, No 12. – P. 1–17.
23. *Awate S., Babiuk L.A., Mutwiri G.* Mechanisms of action of adjuvants // Front. Immunol. – 2013. – V. 4, No 114. P. 1–10.
24. *Harini A., Kumar A., Kumar G.P. et al.* An overview of immunologic adjuvants - A review // J. Vaccines & Vaccination. – 2013. – V. 4, No 1. – P. 1–4.
25. *Italiani P., Boraschi D., Castellano L.R.C. et al.* Interaction of nanomaterials with the immune system: role in nanosafety and nanomedicine // Frontiers in Immunology, Frontiers Media SA. – 2017. – V. 8. – Article 1688.
26. *Vrana N.E.* Biomaterials and Immune Response: Complications, Mechanisms and Immunomodulation // Boca Raton: CRC Press, 2018. – 263 p.
27. *Younes M., Aggett P., Aguilar F. et al.* Re-evaluation of silicon dioxide (E 551) as a food additive // EFSA Journal. – 2018. – V. 16, No 1. – P. 1–70.
28. *Wen Z., Liu F., Chen Q. et al.* Recent development in biodegradable nanovehicle delivery system-assisted immunotherapy // Biomaterials Science. – 2019. – V. **7.** – P. 4414–4443.
29. *Jamaledin R., Di Natale C., Onesto V et al.* Progress in microneedle-mediated protein delivery // J. Clin. Med. – 2020. – V. 9, No 542. – P. 1–25.
30. *Vis B., Hewitt R.E., Faria N. et al.* Non-functionalized ultrasmall silica nanoparticles directly and size-selectively activate T cells // ACS Nano. – 2018. – V. 12, No 11. – P. 10843–10854.

31. *Palmer B.C., Jatana S., Phelan-Dickinson S.J. et al.* Amorphous silicon dioxide nanoparticles modulate immune responses in a model of allergic contact dermatitis // Scientific Reports. – 2019. – V. 9, No 5085. – P. 1–11.
32. *Chen L., Liu J., Zhang Y. et al.* The toxicity of silica nanoparticles to the immune system // Nanomedicine. – 2018. – V. 13, No 15. – P. 1939–1962.
33. *Tsugita M., Morimoto N., Tashiro M. et al.* SR-B1 is a silica receptor that mediates canonical inflammasome activation // Cell Reports. 2017. – V. 18. – P. 1298–1311.
34. *Jang J., Lim D.-H., Choi I.-H.* The impact of nanomaterials in immune system // Immune Network. – 2010. – V. 10, No 3. – P. 85–91.
35. *Napierska D., Thomassen L.C.J., Lison D. et al.* The nanosilica hazard: another variable entity // Particle and Fibre Toxicology. – 2010. – V. 7, No 39. – P. 1–32.
36. Roach K.A., Stefaniak A.B., Roberts J.R. Metal nanomaterials: Immune effects and implications of physicochemical properties on sensitization, elicitation, and exacerbation of allergic disease // J. Immunotoxicol. – 2019. – V. 16. – P. 87–124.
37. *Michele Negri* Basic Characteristics of Aerosil // Technical Bulletin Pigments. 2016. – No 11. – P. 1–72.
38. Technical Information, Degussa AG, Frankfurt. (TI 1176 – 96).
39. Cabot Corporation, CAB-O-SIL® fumed silica for grease applications // Fumed Silica, application overview. – 2016. – P. 1–4.
40. DuPont, http://www.dupont.com/.
41. Информация о продукте AEROSIL® 380. – Evonik Resource Efficiency GmbH, 2018. – 2 p.
42. *Bergna H.E., Roberts W.O. (Eds.).* Colloidal silica: fundamentals and applications // Boca Raton: CRC Press, 2005. – 944 p.
43. *Iler R.K.* The Chemistry of silica: solubility, colymerization, solloid and surface properties and biochemistry of silica // NY: Wiley, Chichester, 1979. – 896 p.
44. *Legrand A.P. (Ed.)* The surface properties of silicas // NY: Wiley, 1998. – 494 p.
45. *Gun'ko V.M., Turov V.V.* Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena // Boca Raton: CRC Press, 2013. – 1040 p.
46. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. et al.* Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – V. 235. – P. 108–189.
47. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I et al.* Influence of structural organization of silicas on interfacial phenomena // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2016. – V. *22,* No 492. – P. 230–241.
48. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M. et al.* Effect of water content on the characteristics of hydro-compacted nanosilica // Appl. Surf. Sci. – 2018. – V. 459. – P. 171–178.
49. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V et al.* Effects of strongly aggregated silica nanoparticles on interfacial behaviour of water bound to lactic acid bacteria // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 7734–7739.
50. *Turov V.V., Yukhymenko E.V., Krupskaya T.V et al.* Influence of nanosilicas on seeds germination parameters and state of water in nanocomposites "Ekostim" and partially dehydrated roots of wheat // European Science Review Scientific Journal. – 2015. – No 3–4. – P. 76–81.

51. *Головань А.П., Крупська Т.В., Сіора І.В. та ін.* Вплив високодисперсних кремнеземів та їх сумішей на схожість озимої пшениці // Допов. Нац. акад. наук Укр. – 2017. – № 2. – С. 72–78.
52. *Крупская Т. В., Сиора И.В., Клименко Н. Ю. и др.* Моделирование композитной системы для ремедиации воды на основе нанокремнеземов и дрожжевых клеток // Допов. Нац. акад. наук Укр. – 2015. – № 10. – С. 55–63.
53. Turov V.V., Krupska T.V., Barvinchenko V.M. et al. The mechanism of protective effect of nanocomposite system «Ekostim» for seed pre-treatment // European Science Review Scientific journal. – 2015. – No 2. – P.34 – 41.
54. *Turov V.V., Gun'ko V.M., Pakhlov E.M. et al.* Influence of hydrophobic nanosilica and hydrophobic medium on water bound in hydrophilic components of complex systems // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2018. – V. 552. P. 39–47.
55. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M. et al.* Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica // Langmuir. – 2018. – V. 34, No 40. – P. 12145–12153.
56. Adamson A.W., Gast A.P. *Physical Chemistry of Surface // 6th edition – NY: Wiley, 1997. – 808 p.*
57. Gregg S.J., Sing K.S.W.. *Adsorption, Surface Area and Porosity // London: Academic Press, 1982. – 303 p.*
58. Gun'ko V.M.. *Composite materials: textural characteristic // Appl. Surf. Sci. – 2014. – V. 307. – P. 444–454.*
59. *Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В.* Основы физики воды // Киев: Наукова думка. – 1991. – 668 с.
60. *D'Arrigo G., Maisano G., Mallamace F. et al.* Raman scattering and structure of normal and supercooled water // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 75, No 9. – P. 4264–4270.
61. *Ratcliffe C. I., Irish D. E.* Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. Raman studies of liquid water up to 300 ^{o}C // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86, No 25. – P. 4897–4905.
62. *Chaplin M.F.* A proposal for structuring of water // Biophys. Chem. – 1999. – V. 83. – P. 211–221.
63. *Julius T. Su, Xin Xu, and Goddard III W. A.* Accurate energies and structures for large water clusters using the X3LYP hybrid density functional // *J. Phys. Chem. A*: – 2004. – V. *108.* – P. 10518-10526.
64. *James T. , Wales D. J., Hernatndez-Rojas J.* Global minima for water clusters (H_2O)n, n 6-21, described by a five-site empirical potential // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V.415. – P. 302-307.
65. *Xantheas, S. S.; Burnham, C. J.; Harrison, R. J.* Development of transferable interaction models for water. II. Accurate energetics of the first few water clusters from first principles // J. Chem. Phys. – V. 2002. – V. 116, N. 4. – P. 1493-1499.
66. *Maheshwary S., Patel N., Sathyamurthy N. et al.* Structure and stability of water clusters $(H_2O)n$, *n*) 8-20: An ab initio investigation // J. Phys. Chem. A. – 2001. – V. 105, N. 46. – P. 10525-10537.
67. *Wang L., Zhao J., Fang H.* Water clusters confined in nonpolar cavities by ab initio calculations // J. Phys. Chem. C. − 2008. − V. 112, N. 31. − P. 11779-11785.
68. *Moelbert S., Normand B., De Los Rios P.* Kosmotropes and chaotropes: modeling preferential exclusion, binding and aggregate stability // Biophysical Chemistry. – 2004. – V. 112. – P.45– 57.

69. *Wiggins P.M.* High and ow density intracellular water // Coll. Mol. Biol. − 2001. − V. 47.− P. 735-744.
70. *Chaplin M.* Water structuring at colloidal surfaces // Surface chemistry biomedical and environmental science. Ed. J. Blitz and V. Gun'ko, NATO security through science series, Springer – 2006. – P. 1 – 10.
71. *Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G.* Aqueous solvation free energies of ions and ion-water clusters based on an accurate value for the absolute aqueous solvation free energy of the proton // *J.* Phys. Chem. B: – 2006. – V. 110. – P. 16066-16081.
72. *Воловенко Ю.М., Туров О.В.* Ядерний магнітний резонанс. – Київ: Перун, 2007. – 475 с.
73. *Дероум Э.* Современные методы ЯМР для химических исследований. – Москва: Мир, 1992. – 398 с.
74. *Popl J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J.* High-resolution nuclear magnetic resonance // New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company, JNC, 1959. – P. 165-180.
75. *Resing H.A., Davidson D.W.* Two state model in chemical shifts of the complexes with hydrogen bonds // Can. J. Phys. – 1975. – Vol. 54. – P. 295-300.
76. *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.
77. *Yamaguchi Y., Yasutake N., Nagaoka M.* Theoretical prediction of proton chemical shift in supercritical water using gas-phase approximation // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V.340. – P. 129-136.
78. *Israelachvili J., Pashley R.* The long-range hydrophobic interaction decaying exponentially with distance // Nature. – 1982. – V. 300. – P. 341–342.
79. *Israelachvili J.N., Pashley R.M.* Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions // J. Colloid Interface Sci. – 1984. – V. 98, No 2. – P. 500–514.
80. *Derjaguin B.V., Rabinovich Y.I., Churaev, N.V.* Measurement of forces of molecular attraction of crossed fibers as a function of width of air gap // Nature. – 1977. – V. 265. – P. 520–521.
81. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. – Москва: Наука,1978. – 495 с.
82. *Туров В.В., Гунько В.М.* Кластеризованная вода и пути ее использования. – Киев, Наукова думка, 2011. – 316 с.
83. *Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка. 2009. – 694 с.
84. *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.
85. *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.
86. *Petrov O. V., Furó I.,* NMR cryoporometry: principles, applications and potential // Progr. NMR Spectroscopy. – 2009. – V. 54. – P. 97–122.
87. *Gun'ko V. M., Turov V. V.* Structure of hydrogen bonds and ^{1}H NMR spectra of water at the interface of oxides // Langmuir. – 1999. − V. 15. − P. 6405–6415.

88. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V. et al.* Interfacial behavior of silicone oils interacting with nanosilica and silica gels // J. Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 394 – P.467 – 474.
89. *Turov V.V., Gun'ko V.M., Zarko V.I. et al.* Interfacial behavior of *n*-decane bound to weakly hydrated silica gel and nanosilica over a broad temperature range // Langmuir. – 2013. –V.29. – P. 4303–4314.
90. *Kolomeisky A.B., Widom B*. Model of the hydrophobic interaction // Faraday Discuss. – 1999. – V. 112. – P.81–89.
91. *Nguyen C., Desgranges F., Roy G. et al.* Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – hysteresis phenomenon // Int. J. Heat Fluid Flow. – 2007. – V. 28, No 6. – P. 1492–1506.
92. *Cheng N.S., Law A.W.K.*, Exponential formula for computing effective viscosity // Powder Technol. – 2003. – V. 129, No 1–3. – P. 156–160.
93. *Mahbubul I.M., Saidur R., Amalina M.A.* Latest developments on the viscosity of nanofluids // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2012. – V.55. P. 874–885.
94. *Masuda H., Ebata A., Teramae K. et al.* Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersion of -Al_2O_3, SiO_2 and TiO_2 ultrafine particles) // Netsu Bussei (Japan). – 1993. – V. 4, No 4. – P. 227–233.
95. *Humplik T., Lee J., O'Hern S.C. et al.* Nanostructured materials for water desalination // Nanotechnology. – 2011. – V. 22, No 29. – P. 23–39.
96. *Hindman J.S.* Proton resonance chemical shifts of water in gas and liquid state // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 44, No 12. – P.4582–4592.
97. *Hindman J. C.* Nuclear magnetic resonance effects in aqueous solutions of 1-1 electrolytes // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36, No 4. – P.1000–1015.
98. *Bukingham A. D., Schaefer T., Schneider W. G.* Solvent effects in nuclear magnetic resonance spectra // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 32, No 4. – P.1227–1233.
99. *Gun'ko V.M.* Interfacial phenomena: effects of confined space and structure of adsorbents on the behavior of polar and nonpolar adsorbates at low temperatures // Current Phys. Chem. – 2015. – V. 5, No 2. – P. 137–172.
100. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.*
101. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A.et al.* General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363
102. Gordon M.S., Schmidt M.W. *Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years // C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria (Editors). – Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167–1189.*
103. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. *Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // J. Phys. Chem. B. 2009. – V. 113. – P. 6378–6396.*
104. Stewart J.J.P. *MOPAC 2016, Stewart Computational Chemistry, web: HTTP://OpenMOPAC.net. Oct. 6, 2019.*
105. Stewart J.J.P. *Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J. Mol. Mod. – 2013. – V. 19. P. 1–32.*

106. Gun'ko V.M., Turov V.V., Goncharuk O.V. et al. *Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. // Surface. – 2019. – V. 11, No 26. – P. 3–269.*
107. *Gun'ko V.M.* Theoretical analysis of adsorption of various compounds onto hydrophilic and hydrophobic silicas compared to activated carbons // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2019. – V. 10, No 4. – P. 340-354.
108. *Dennington R., Keith T., Millam J.*, GaussView, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
109. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.*, Chemcraft (version 1.8, build b574a), 2020, http://www.chemcraftprog.com.
110. *Pettersen E.F., Goddard T.D., Huang C.C. et al.* UCSF Chimera - a visualization system for exploratory research and analysis // J. Comput. Chem. – 2004. – V. 25. P. 1605–1612.

References

1. Evans D.F., Ninham B.W. Molecular forces in self organisation of amphiphiles. J. Phys. Chem. 1986. **90**(2): 226.
2. Franks F. *In: Water: A comprehensive treatise.* (NY: Plenum, 1975).
3. Pangali C., Rao M., Berne B.J. A Monte Carlo simulation of the hydrophobic interaction. *J. Chem. Phys.* 1979. **71**: 2975.
4. Chan D.Y.C., Mitchell D.J., Ninham B.W., Pailthorpe B.A. *In: Water: A comprehensive tretise.* (NY: Plenum, 1975).
5. Pratt L.R., Chandler D. Theory of the hydrophobic effect. *J. Chem. Phys.* 1977. **67**: 3683.
6. Kolomeisky A.B., Widom B. Model of the hydrophobic interaction. *Faraday Discuss*. 1999. **112**: 81.
7. Besseling N.A.M., Lyklema J. Molecular thermodynamics of hydrophobic hydration. *J. Phys. Chem. B.* 1997. **101:** 7604.
8. Besseling N.A.M., Lyklema J. Reply to comment on "Molecular thermodynamics of hydrophobic hydration". *J. Phys. Chem. B.* 1998. **102**(44): 8943.
9. Yakubov G.E., Butt H.J., Vinogradova O.I. Interaction forces between hydrophobic surfaces. Attractive jump as an indication of formation of "stable" submicrocavities. *J. Phys. Chem. B.* 2000. **104**(15): 3407.
10. Kirsanov Ye.A., Matveyenko V.N. *Non-Newtonian behavior of structured systems.* (Moscow: Technosphera, 2016). [in Russian]
11. Nguyen C., Desgranges F., Roy G., Galanis N., Mare T., Boucher S., Anguemintsa H. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – hysteresis phenomenon. *Int. J. Heat Fluid Flow.* 2007. **28**(6): 1492.
12. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Krupska T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T., Charmas B. Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. *Langmuir.* 2018. **34**: 12145.
13. Gun'ko V.M.,Turov V.V., Pakhlov E.M., Matkovsky A.K., Krupska T.V., Kartel M.T., Charmas B. Blends of amorphous/crystalline nanoalumina and hydrophobic amorphous nanosilica. *J. of non-crystalline solids*. 2018. **500**: 351.
14. Patent UA 138023. Krupska T.V., Turov V.V., Gun'ko V.M., Kartel M.T. Method of transferring a mixture of hydrophilic and hydrophobic silica into an aqueous medium by using high mechanical loads. 2019. [in Ukrainian].
15. Patent UA 138129. Krupska T.V., Turov V.V., Kartel M.T. Method of transferring a hydrophobic silica into an aqueous medium by using high mechanical loads. 2019. [in Ukrainian].
16. Chuiko A.A. (Ed.) *Medical chemistry and clinical application of silica*. (Kiev : Naukova Dumka, 2003). [in Russian].

17. Blitz J.P., Gun'ko V.M. (Eds.) Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science In: *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. (Springer, 2006).
18. Chuiko A.A. (Ed.), *Silicas in Medicine and Biology*. (Kiev: Stavropol, 1993). [in Russian].
19. Liang X.-J. *Nanopharmaceutics: the potential application of nanomaterials.* (Singapore: World Scientific Publishing Company, 2013).
20. Scheiblhofer S., Machado Y., Feinle A., Thalhamer J., Hüsing N., Weiss R. Potential of nanoparticles for allergen-specific immunotherapy – use of silica nanoparticles as vaccination platform. *Expert opinion on drug delivery.* 2016. **13** (12): 1777.
21. Virginio V.G., Bandeira N.C., Munhoz F. dos Anjos Leal, Lancellotti M., Zaha A., Ferreira H.B. Assessment of the adjuvant activity of mesoporous silica nanoparticles in recombinant Mycoplasma hyopneumoniae antigen vaccines. *Heliyon.* 2017. **3**: 1.
22. Skrastina D., Petrovskis I., Lieknina I., Bogans J., Renhofa R., Ose V., Dishlers A., Dekhtyar Yu., Pumpens P. Silica nanoparticles as the adjuvant for the immunisation of mice using hepatitis B core virus-like particles. *PLOS ONE.* 2014. **9**(12): 1.
23. Awate S., Babiuk L.A., Mutwiri G. Mechanisms of action of adjuvants. *Front. Immunol*. 2013. **4**(114): 1.
24. Harini A., Kumar A., Kumar G.P., Neeta S. An overview of immunologic adjuvants - A review. *J. Vaccines & Vaccination.* 2013. **4**(1): 1.
25. Italiani P., Boraschi D., Castellano L.R.C., Bonan P., Medeiros E.S. (Eds.). Interaction of nanomaterials with the immune system: role in nanosafety and nanomedicine. *Frontiers in Immunology, Frontiers Media SA*. 2017. **8**(1688).
26. Vrana N.E. *Biomaterials and Immune Response: Complications, Mechanisms and Immunomodulation.* (Boca Raton: CRC Press, 2018).
27. Younes M., Aggett P., Aguilar F., Crebelli R., Dusemund B., Filipič M., Frutos M.J., Galtier P., Gott D., Gundert-Remy U., Kuhnle G.G., Leblanc J.-C., Lillegaard I.T., Moldeus P., Mortensen A., Oskarsson A., Stankovic I., Waalkens-Berendsen I., Woutersen R.A., Wright M., Boon P., Chrysafidis D., Gürtler R., Mosesso P., Parent-Massin D., Tobback P., Kovalkovicova N., Rincon A.M., Tard A., Lambré C. Re-evaluation of silicon dioxide (E 551) as a food additive. *EFSA Journal*. 2018. **16**(1): 1.
28. Wen Z., Liu F., Chen Q., Xu Y., Li H., Sun S. Recent development in biodegradable nanovehicle delivery system-assisted immunotherapy. *Biomaterials Science*. 2019. **7:** 4414.
29. Jamaledin R., Di Natale C., Onesto V., Taraghdari Z.B., Zare E.N., Makvandi P., Vecchione R., Netti P.A. Progress in microneedle-mediated protein delivery. *J. Clin. Med*. 2020. **9**(542): 1.
30. Vis B., Hewitt R.E., Faria N., Bastos C., Chappell H., Pele L., Jugdaohsingh R., Kinrade S.D., Powell J.J. Non-functionalized ultrasmall silica nanoparticles directly and size-selectively activate T cells. *ACS Nano*. 2018. **12**(11): 10843.
31. Palmer B.C., Jatana S., Phelan-Dickinson S.J., DeLouise L.A. Amorphous silicon dioxide nanoparticles modulate immune responses in a model of allergic contact dermatitis. *Scientific Reports*. 2019. **9**(5085): 1.
32. Chen L., Liu J., Zhang Y., Zhang G., Kang Y., Chen A., Feng X., Shao L. The toxicity of silica nanoparticles to the immune system. *Nanomedicine*. 2018. 13(15): 1939.
33. Tsugita M., Morimoto N., Tashiro M., Kinoshita K., Nakayama M. SR-B1 is a silica receptor that mediates canonical inflammasome activation. *Cell Reports.* 2017. **18**: 1298.
34. Jang J., Lim D.-H., Choi I.-H. The impact of nanomaterials in immune system. *Immune Network*. 2010. **10**(3): 85.

35. Napierska D., Thomassen L.C.J., Lison D. Martens J.A., Hoet P.H. The nanosilica hazard: another variable entity. *Particle and Fibre Toxicology*. 2010. **7**(39): 1.
36. Roach K.A., Stefaniak A.B., Roberts J.R. Metal nanomaterials: Immune effects and implications of physicochemical properties on sensitization, elicitation, and exacerbation of allergic disease. *J. Immunotoxicol.* 2019. **16**: 87.
37. Michele Negri Basic Characteristics of Aerosil in *Technical Bulletin Pigments*. 2016. **11**: 1.
38. *Technical Information* (TI 1176 – 96). (Frankfurt: Degussa AG, 1996).
39. Cabot Corporation, CAB-O-SIL® fumed silica for grease applications in: *Fumed Silica, application overview*. 2016. **1**: 1.
40. DuPont, http://www.dupont.com/.
41. *Information about product AEROSIL® 380*. (Evonik Resource Efficiency GmbH, 2018).
42. Bergna H.E., Roberts W.O. (Eds.). *Colloidal silica: fundamentals and applications*. (Boca Raton: CRC Press, 2005).
43. Iler R.K. *The Chemistry of silica: solubility, colymerization, solloid and surface properties and biochemistry of silica*. (NY: Wiley, Chichester, 1979).
44. Legrand A.P. (Ed.) *The surface properties of silicas*. (NY: Wiley, 1998).
45. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena.* (Boca Raton: CRC Press, 2013).
46. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Goncharuk O.V., Pahklov E.M., Skubiszewska-Zięba J., Blitz J.P. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2016. **235**: 108.
47. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Pakhlov E.M., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J. Influence of structural organization of silicas on interfacial phenomena. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2016. **22***(*492): 230.
48. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Krupska T.V., Charmas B. Effect of water content on the characteristics of hydro-compacted nanosilica. *Appl. Surf. Sci*. 2018. **459**: 171.
49. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Tsapko M.D., Skubiszewska-Zięba J., Charmas B., Leboda R. Effects of strongly aggregated silica nanoparticles on interfacial behaviour of water bound to lactic acid bacteria. *RSC Advances.* 2015. **5**: 7734.
50. Turov V.V., Yukhymenko E.V., Krupskaya T.V., Suvorova L.A. Influence of nanosilicas on seeds germination parameters and state of water in nanocomposites "Ekostim" and partially dehydrated roots of wheat. *European Science Review Scientific Journal.* 2015. **3–4**: 76.
51. Golovan A.P., Krupska T.V., Siora I.V., Klymenko N.Yu., Novikova O.A., Turov V.V. Effect of fumed silicas and their mixtures on the germination of winter wheat. *Dopov. Nac. Acad. Nauk Ukr.* 2017. **2**: 72. [in Ukrainian].
52. Krupskaya T.V., Siora I.V., Klymenko N.Y., Modeling a composite system for remediation of water on the basis of nanosilica and yeast cells. *Dopov. Nac. Acad. Nauk Ukr*. 2015. **10:** 55. [in Russian].
53. Turov V.V., Krupska T.V., Barvinchenko V.M., Lipkovskaya N.O., Yukhymenko O.V., Kartel M.T., Suvorova L.A. The mechanism of protective effect of nanocomposite system «Ekostim» for seed pre-treatment. *European Science Review Scientific journal.* 2015. **2**: 34.
54. Turov V.V., Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., Krupska T.V., Tsapko M.D., Charmas B., Kartel M.T. Influence of hydrophobic nanosilica and hydrophobic medium on water bound in hydrophilic components of complex systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2018. 552: 39.

55. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Krupska T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T., Charmas B. Water interactions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. *Langmuir*. 2018. **34**(40): 12145.
56. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surface. 6th edition. (NY: Wiley, 1997).
57. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. (London: Academic Press, 1982).
58. Gun'ko V.M. Composite materials: textural characteristic. Appl. Surf. Sci. 2014. **307**: 444.
59. Antonchenko V.Ya., Davydov A.S., Ilyin V.V. *Fundamentals of water physics.* (Kiev: Naukova dumka, 1991). [in Russian].
60. D'Arrigo G., Maisano G., Mallamace F., Migliardo P., Wanderlingh F. Raman Scattering and Structure of Normal and Supercooled Water. *J. Chem. Phys*. 1981. **75**(9): 4264.
61. Ratcliffe C. I., Irish D. E. Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. Raman studies of liquid water up to 300 ^{o}C. *J. Phys. Chem*. 1982. **86**(25): 4897.
62. Chaplin M.F. A proposal for structuring of water. *Biophys. Chem*. 1999. **83:** 211.
63. Julius T. Su, Xin Xu, and Goddard III W. A. Accurate energies and structures for large water clusters using the X3LYP hybrid density functional. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**: 10518.
64. James T. , Wales D. J., Hernarndez-Rojas J. Global minima for water clusters (H_2O)n, n 6-21, described by a five-site empirical potential. *Chem. Phys. Lett*. 2005. **415**: 302.
65. Xantheas, S. S.; Burnham, C. J.; Harrison, R. J. Development of transferable interaction models for water. II. Accurate energetics of the first few water clusters from first principles // J. Chem. Phys. – V. 2002. – V. 116, N. 4. – P. 1493-1499.
66. Maheshwary S., Patel N., Sathyamurthy N., Kulkarni A. D., Gadre, S. R. Structure and stability of water clusters (H_2O)*n*, *n*) 8-20: An ab initio investigation. *J. Phys. Chem. A.* 2001. **105**(46): 10525.
67. Wang L., Zhao J., Fang H. Water clusters confined in nonpolar cavities by ab initio calculations. *J. Phys. Chem. C.* 2008. **112**(31): 11779.
68. Moelbert S., Normand B., De Los Rios P. Kosmotropes and chaotropes: modeling preferential exclusion, binding and aggregate stability. *Biophysical Chemistry*. 2004. **112**: 45– 57.
69. Wiggins P.M. High and ow density intracellular water. *Coll. Mol. Biol*. 2001. **47**: 735.
70. Chaplin M. Water structuring at colloidal surfaces in: *Surface chemistry* biomedical and environmental science. *Ed. J. Blitz and V. Gun'ko, NATO security through science series*. (Springer, 2006).
71. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. Aqueous solvation free energies of ions and ion-water clusters based on an accurate value for the absolute aqueous solvation free energy of the proton. *J. Phys. Chem. B.* 2006. **110**: 16066.
72. Volovenko Yu.M., Turov O.V. Nuclear magnetic resonanse. (Kyiv: Perun, 2007).[in Ukrainian].
73. Deroum E. Modern NMR methods for chemical research. (Moscow: Mir, 1992). [in Russian].
74. Popl J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J. *High-resolution nuclear magnetic resonance.* (New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company, JNC, 1959).
75. Resing H.A., Davidson D.W. Two state model in chemical shifts of the complexes with hydrogen bonds. *Can. J. Phys*. 1975. **54**: 295.
76. 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:** 6786-6794.

77. Yamaguchi Y., Yasutake N., Nagaoka M. Theoretical prediction of proton chemical shift in supercritical water using gas-phase approximation. *Chem. Phys. Lett*. 2001. **340**: 129.
78. Israelachvili J., Pashley R. The long-range hydrophobic interaction decaying exponentially with distance. *Nature.* 1982. **300**: 341.
79. Israelachvili J.N., Pashley R.M. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci*. 1984. **98**(2): 500.
80. Derjaguin B.V., Rabinovich Y.I., Churaev, N.V. Measurement of forces of molecular attraction of crossed fibers as a function of width of air gap. *Nature*. 1977. **265:** 520.
81. *Thermodynamic properties of individual substances.* (Moscow: Nauka, 1978). [in Russian].
82. Turov V.V., Gun'ko V.M. *Clustered water and ways of its application.* (Kiev: Naukova dumka, 2011). [in Russian].
83. Gun'ko V.M., Turov V.V., Gorbik P.P. *Water at interface*. (Kiev: Naukova dumka. 2009). [in Russian].
84. 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.
85. 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.
86. Petrov O. V., Furó I., NMR cryoporometry: principles, applications and potential. *Progr. NMR Spectroscopy*. 2009. **54**: 97.
87. Gun'ko V. M., Turov V. V. Structure of hydrogen bonds and ^{1}H NMR spectra of water at the interface of oxides. *Langmuir.* 1999. **15**: 6405.
88. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Ruban A.N., Kazanets A.I., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. Interfacial behavior of silicone oils interacting with nanosilica and silica gels. *J. Colloid and Interface Science*. – 2013. **394** : 467.
89. Turov V.V., Gun'ko V.M., Zarko V.I., Goncharuk O.V., Krupska T.V., Turov A.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Interfacial behavior of *n*-decane bound to weakly hydrated silica gel and nanosilica over a broad temperature range. *Langmuir*. 2013. **29:** 4303.
90. Kolomeisky A.B., Widom B. Model of the hydrophobic interaction. *Faraday Discuss*. 1999. **112:** 81.
91. Nguyen C., Desgranges F., Roy G., Galanis N., Mare T., Boucher S., Anguemintsa H. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – hysteresis phenomenon. *Int. J. Heat Fluid Flow*. 2007. **28**(6): 1492.
92. Cheng N.S., Law A.W.K., Exponential formula for computing effective viscosity. *Powder Technol.* 2003. **129**(1–3): 156.
93. Mahbubul I.M., Saidur R., Amalina M.A. Latest developments on the viscosity of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2012. **55**: 874.
94. Masuda H., Ebata A., Teramae K., Hishinuma N. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersion of -Al_2O_3, SiO_2 and TiO_2 ultra-fine particles). *Netsu Bussei (Japan)*. 1993. **4**(4): 227.
95. Humplik T., Lee J., O'Hern S.C., Fellman B.A., Baig M.A., Hassan S.F., Atieh M.A., Rahman F., Laoui T., Karnik R., Wang. E.N. Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology*. 2011. **22**(29): 23.
96. Hindman J.S. Proton resonance chemical shifts of water in gas and liquid state. *J. Chem. Phys*. 1966. **44**(12): 4582.
97. Hindman J. C. Nuclear magnetic resonance effects in aqueous solutions of 1-1 electrolytes. *J. Chem. Phys*. 1962. **36**(4): 1000.

98. Bukingham A. D., Schaefer T., Schneider W. G. Solvent effects in nuclear magnetic resonance spectra. *J. Chem. Phys*. 1960. **32**(4): 1227.
99. Gun'ko V.M. Interfacial phenomena: effects of confined space and structure of adsorbents on the behavior of polar and nonpolar adsorbates at low temperatures. *Current Phys. Chem.* 2015. 5(2): 137.
100. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr., J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
101. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N.,. Nguyen K.A, Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. **14:** 1347.
102. Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years. *(Amsterdam: Elsevier, 2005).*
103. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. J. Phys. Chem. B. 2009. **113**: 6378.
104. Stewart J.J.P. MOPAC 2016, Stewart Computational Chemistry, web: *HTTP://OpenMOPAC.net*.
105. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. J. Mol. Mod. 2013. **19:** 1.
106. Gun'ko V.M., Turov V.V., Goncharuk O.V., Pakhlov E.M., Matkovsky O.K. *Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides*. Surface. 2019. **11**(26): 3.
107. Gun'ko V.M. Theoretical analysis of adsorption of various compounds onto hydrophilic and hydrophobic silicas compared to activated carbons. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2019. **10**(4): 340.
108. Dennington R., Keith T., Millam J., GaussView, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
109. Zhurko G.A., Zhurko D.A., Chemcraft (version 1.8, build b574a), 2020, http://www.chemcraftprog.com.
110. Pettersen E.F., Goddard T.D., Huang C.C., Couch G.S., Greenblatt D.M., Meng E.C., Ferrin T.E. UCSF Chimera - a visualization system for exploratory research and analysis. *J. Comput. Chem*. 2004. **25**: 1605.

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В.В. Туров [1], В.М. Гунько [1], Т.В. Крупская [1], И.С. Процак [1], Л.С. Андрийко [1], А.И. Маринин [2], А.П. Головань [1], Н.В. Елагина [1], Н.Т. Картель [1]

[1]Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, НАН Украины, Киев 03164, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, Украина, e-mail: krupska@ukr.net
[2]Национальный университет пищевых технологий, Киев 01033, ул. Владимирская, 68

С использованием современных физико-химических методов исследования и квантово-химического моделирования исследовано строение поверхности, морфологические и адсорбционные характеристики, фазовые переходы в гетерогенных системах на основе метилкремнезема и его смесей с гидрофильным кремнеземом.

Установлено, что при определенных концентрациях межфазной воды, гидрофобный кремнезем или его композиты с гидрофильным кремнеземом формируют термодинамически нестабильные системы, в которых диссипация энергии может осуществляться под воздействием внешних факторов: увеличении концентрации воды, механических нагрузок и адсорбции воздуха гидрофобной компонентой. При сравнении энергий связывания воды во влажных порошках гидроуплотненных образцов А-300 и АМ-1, имели близкие значения насыпной плотности (1 г/см^3) и влажности (1 г/г), близкие к 8 Дж/г. Однако процесс гидратации гидрофобного кремнезема сопровождается снижением энтропии и переходом системы адсорбент-вода в термодинамически неравновесное состояние, которое легко фиксируется на зависимостях межфазной энергии (γ_S) от количества воды в системе (h).

Оказалось, что для чистого АМ-1 межфазная энергия воды увеличивается пропорционально ее количества в межчастичных зазорах только в случае, когда $h < 1$ г/г. При большем количестве воды энергия связывания скачкообразно уменьшается, что свидетельствует о переходе системы в более стабильное состояние, характеризующееся укрупнением кластеров адсорбированной воды и даже формированием объемной фазы воды. Вероятно, при этом происходит частичное "схлопывание" межчастичных зазоров гидрофобных частиц АМ-1 и выделения из них термодинамически избыточной воды. Для смесей гидрофобного и гидрофильного кремнеземов, максимум связывания воды смещается в сторону большей гидратованости. При АМ1/А-300 = 1/1 максимум наблюдается при $h = 3$ г/г, а в случае АМ1/А-300 = 1/2 он не достигается даже при $h = 4$ г/г.

Исследование реологических свойств композитных систем показало, что под действием механических нагрузок вязкость систем уменьшается почти на порядок. Однако, после выдерживания в условиях нагрузки с последующим уменьшением нагрузок к нулю, вязкость системы вновь возрастает и становится существенно больше, чем в начале исследований. То есть полученные материалы имеют высокие тиксотропные свойства. Так, влажный порошок, имеющий все признаки твердого тела, после незначительного механического воздействия легко превращается в концентрированную суспензию с явными признаками жидкости.

Ключевые слова: *гидрофобный и гидрофильный кремнезема, тиксотропия, вязкость*

INTERPHASE INTERACTIONS OF HYDROPHOBIC POWDERS BASED ON METHILSILICA IN THE WATER ENVIRONMENT

V.V. Turov [1], V.M. Gun'ko [1], T.V. Krupskaya [1], I.S. Protsak [1], L.S. Andriyko [1], A.I. Marinin [2], A.P. Golovan [1], N.V. Yelagina [1], N.T. Kartel [1]

[1]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
[2]National University of Food Technologies, Kyiv 01033, 68 Vladimirskaya Street

Using modern physicochemical research methods and quantum chemical modeling, the surface structure, morphological and adsorption characteristics, phase transitions in heterogeneous systems based on methylsilica and its mixtures with hydrophilic silica were studied.

It is established that at certain concentrations of interfacial water, hydrophobic silica or their composites with hydrophilic silica form thermodynamically unstable systems in which energy dissipation can be carried out under the influence of external factors: increasing water concentration, mechanical loads and adsorption of air by hydrophobic component. When comparing the binding energies of water in wet powders of wettind-drying samples A-300 and AM-1, which had close values of bulk density (1 g/cm^3) and humidity (1 g/g), close to 8 J/g. However, the hydration process of hydrophobic silica is accompanied by a decrease in entropy and the transition of the adsorbent-water system to a thermodynamically nonequilibrium state, which is easily fixed on the dependences of interfacial energy (γ_S) on the amount of water in the system (h).

It turned out that for pure AM-1 the interfacial energy of water increases in proportion to its amount in the interparticle gaps only in the case when h < 1 g/g. With more water, the binding energy decreases abruptly, indicating the transition of the system to a more stable state, which is characterized by the consolidation of clusters of adsorbed water and even the formation of a bulk phase of water. Probably there is a partial "collapse" of the interparticle gaps of hydrophobic particles AM-1 and the release of thermodynamically excess water. For mixtures of hydrophobic and hydrophilic silica, the maximum binding of water is shifted towards greater hydration. At AM1/A-300 = 1/1 the maximum is observed at h = 3g/g, *and in the case of AM1/A-300 = 1/2 it is not reached even at h = 4 g/g.*

The study of the rheological properties of composite systems has shown that under the action of mechanical loads, the viscosity of systems decreases by almost an order of magnitude. However, after withstanding the load and then reducing the load to zero, the viscosity of the system increases again and becomes significantly higher than at the beginning of the study. That is, the obtained materials have high thixotropic properties. Thus, a wet powder that has all the characteristics of a solid after a slight mechanical impact is easily converted into a concentrated suspension with obvious signs of liquid.

Keywords: *hydrophobic and hydrophilic silica, thixotropy*