

В.В. Туров, І.І. Геращенко, Т.В. Крупська, Н.Ю. Клименко, К.О. Степанюк

Використання ефекту мікрокоагуляції для керування зв'язуванням води у гетерогенній системі поліметилсилоксан/кремнезем/вода

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

Вивчено зв'язування води в гетерогенних системах, що містять поліметилсилоксан, високодисперсний аморфний кремнезем, воду і поверхнево-активну речовину – декаметоксин. Композитні системи створювалися при використанні дозованих механічних навантажень. Методом низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії вимірювалися структурні і термодинамічні параметри зв'язаної води. Показано, що при заповненні міжчастинкових зазорів поліметилсилоксану способом гідроущільнення, міжфазна енергія води при однаковій гідратованості вдвічі перевищує міжфазну енергію води в гідрофільному кремнеземі. Це пов'язано з меншими лінійними розмірами міжчастинкових зазорів в поліметилсилоксані порівняно з кремнеземом. В композитній системі, кремнезем/поліметилсилоксан/декаметоксин/вода спостерігається неадитивне зростання енергії зв'язування води, яке, ймовірно, обумовлене формуванням, під впливом механічного навантаження в присутності води, мікрогетерогенних ділянок, що складаються переважно з гідрофобної і гідрофільної компонент (мікрокоагуляція). Таким чином, за допомогою механічних навантажень можна керувати адсорбційними властивостями композитних систем.

Ключові слова: ^1H ЯМР-спектроскопія, кремнезем, поліметилсилоксан, декаметоксин, мікрокоагуляція, композитна система.

Стаття поступила до редакції 17.01.2019; прийнята до друку 15.03.2020.

Вступ

Одним з основних принципів формування стабільних гетерофазних рідин є їх прагнення до мінімуму вільної енергії [1]. Зокрема, рідини, що не змішуються (наприклад, вода і масло) існують у вигляді просторово розділених шарів, а їх змішування при обробці ультразвуком термодинамічно не вигідно, оскільки супроводжується не зменшенням, а зростанням вільної енергії. Поверхнево активні речовини (ПАР), що мають високу спорідненість до обох рідин дозволяють створити стабільну колоїдну систему, в якій фази, що не змішуються, розділені тонким молекулярним шаром ПАР. Зростання вільної енергії, обумовленої диспергуванням однієї з рідин (формування міцелярної структури) компенсується її зменшенням за рахунок молекулярних взаємодій

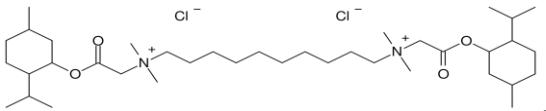
ПАР з гідрофобною і гідрофільною складовими гетерогенної системи [2].

На відміну від рідин, тверді частинки з різними гідрофобно-гідрофільними властивостями (в сухому стані) після механічного перемішування можуть формувати практично однорідну суміш, в якій входять до складу загальних агрегатів і взаємодіють за допомогою сил Ван-дер-Ваальса. При цьому різниця в енергіях взаємодії гідрофобних, гідрофільних і змішаних частинок невелика. Однак можливість спільного співіснування різнорідних частинок в об'ємі може порушуватися при додаванні рідкої фази (ПАР, води або гідрофобної рідини) [3, 4]. Спонтанний розподіл компонентів в сумішах порошків або в'язких рідин (мікрокоагуляція), викликаний броунівським рухом відбуватися не може або здійснюється дуже повільно, тим не менш цей процес може істотно прискорюватися під впливом

механічного навантаження, що прикладається до композитної системи в процесі її перемішування, особливо в присутності ПАР. Оскільки коагуляція зменшує вільну енергію багатокомпонентної системи, то вона повинна приводити до підвищення енергії зв'язування рідких компонентів з поверхнею дисперсних частинок.

Якщо гетерогенна система, на основі високодисперсних речовин, містить воду (або іншу рідину з відомою температурою замерзання), то її температура плавлення (замерзання) може знижуватися завдяки адсорбційним взаємодіям з поверхнею частинок [5] або переходу в кластерований (нанорозмірний) стан [6]. Депресія температури замерзання обумовлена кластеризацією та визначається за рівнянням Гіббса-Томсона [7, 8]. Зниження температури плавлення тим більше, чим сильніші адсорбційні взаємодії або менший радіус нанокрапель (кластерів) рідини. Інтегральним показником, за яким можна судити про зниження вільної енергії в гетерогенних системах, що містять однакову кількість води, є величина міжфазної енергії води, яка визначається з даних низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії [6, 9-11].

Метою цієї роботи було розроблення способів управління енергією зв'язування води в композитній системі кремнезем/поліметилсилоксан/вода за допомогою добавки ПАР – декаметоксину (ДМТ) і механічного навантаження, використовуючи процес мікрокоагуляції. Декаметоксин — синтетичний антисептик та протигрибковий препарат для місцевого застосування, який в той же час є катіонною поверхнево-активною речовиною, що має гідрофобну та гідрофільну частини:



I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали.

Поліметилсилоксанові (ПМС) адсорбенти – гідро- або ксерогелі метилкремніевої кислоти, синтезують з метилтрихлорсилану [12-14]. На першій стадії в реакції з водою утворюється непористий поліметилсилоксан, який потім розчиняють в розчині луку (NaOH або KOH). При цьому утворюється метилсилікат натрію (або калію), який після додавання необхідної для нейтралізації луку кількості кислоти (HCl або H₂SO₄) перетворюється в гель метилкремніевої кислоти. Цей гель відмивають водою від залишків кислоти і солі, після чого його можна використовувати в якості ентеросорбенту як в гелеподібному, так і висушеному стані [15, 16].

В якості вихідного матеріалу використовувався 6% гель метилкремніевої кислоти, виробництва «Креомафарм» (Україна), що реалізується в торговій мережі як ентеросорбент для лікування розладів травної системи. Після висушування при кімнатній температурі вміст води в сухому поліметилсилоксані

становив менше 1 мас. % від маси сухої речовини. Переведення у водне середовище здійснювали згідно методики, описаної в [17-19] для інших гідрофобних матеріалів, шляхом розтирання порошку ПМС з рівною за масою кількістю дистильованої води до формування однорідного композиту ПМС/вода, насипна густина якого у вологому стані становила $C_d = 500$ г/дм³. Пірогенний кремнезем марки А-300, виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України з питомою поверхнею по БЕТ $S_{\text{БЕТ}} = 285$ м²/г і насипною густиною $C_d = 60$ г/дм³.

Для приготування композитної системи А-300/ПМС/ДМТ сухі інгредієнти брали у співвідношенні 30/68/2, а ПМС/ДМТ – 30/2, які ретельно розтирали в порцеляновій ступці до формування однорідної суміші. Зволоження зразка проводили шляхом додавання до сухого порошку ПМС або композиту, рівної по масі кількості дистильованої води. При цьому відбувалося гідроущільнення матеріалу [20, 21] і його насипна густина становила $C_d = 200 - 300$ г/дм³. Передбачалося, що під впливом механічного навантаження в зразку зможуть формуватися мікрогетерогенні ділянки, що складаються переважно з гідрофобних або гідрофільних компонентів. Кількість води для всіх вивчених систем була однаковою $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ мг/г і достатньою для заповнення основної частини міжчастинкових зазорів.

1.2. ^1H ЯМР-спектроскопія.

Спектри ЯМР отримували на ЯМР-спектрометрі з високою роздільною здатністю (Varian "Mercury") з робочою частотою 400 МГц. Використовували 90° зондуєчий імпульс тривалістю 3 мкс. Температура в датчику регулювалася термоприставкою Bruker VT-1000 з точністю ± 1 град. Інтенсивності сигналів визначали шляхом вимірювання площі піків з використанням процедури розкладання сигналу на його складові в припущенні гаусівської форми лінії, оптимізації нульової лінії і фази з точністю, яка для добре розділених сигналів була не нижче ± 5 %. Для запобігання переохолодженню води в досліджуваних об'єктах вимірювання концентрації незамерзаючої води проводили при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до температури 210 К. Методика ЯМР-вимірювань, визначення термодинамічних характеристик і розрахунку радіусу кластерів міжфазної води детально описані в [9-11].

Зі зниженням температури інтенсивність сигналу води зменшується через часткове її замерзання в міжчастинкових зазорах. Тоді, знаючи загальну кількість води в зразках ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ мг/г), за інтегральним значенням інтенсивності сигналу води можна для кожної температури (T) визначити концентрацію незамерзаючої води ($C_{\text{aw}} = (I_T/I_{280}) \cdot 1000$) і побудувати залежності $C_{\text{aw}}(T)$. Процес замерзання (танення) міжфазної води, локалізованої в твердій пористій матриці, відбувається відповідно до змін вільної енергії Гіббса, зумовленої впливом поверхні: він тим менше, чим далі від поверхні

досліджуваний шар води. При $T = 273$ К замерзає вода, властивості якої не відрізняються від об'ємних, а по мірі зниження температури (без урахування ефекту переохолодження) замерзають шари води, які ближче розташовані до поверхні, причому для міжфазної води справедливим є співвідношення:

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

де чисельний коефіцієнт є параметром, який зв'язаний з температурним коефіцієнтом зміни вільної енергії Гіббса для льоду [22].

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

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

де C_{uw}^{max} – загальна кількість незамерзаючої води при $T = 273$ К.

Величина міжфазної енергії є зручним параметром, який дозволяє порівнювати енергію

зв'язування води в різних системах, особливо, якщо кількість води в них однакова.

При цьому для визначення геометричних розмірів обмежених твердою поверхнею нанорозмірних агрегатів рідини може бути використано рівняння Гіббса-Томсона [14, 15], що зв'яже радіус сферичних або циліндричних пор (R) з величиною депресії температури замерзання:

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

де $T_m(R)$ – температура плавлення льоду, локалізованого в порах радіусом R , $T_{m,\infty}$ – температура плавлення об'ємного льоду, ρ – густина твердої фази, σ_{sl} – енергія взаємодії твердого тіла з рідиною і ΔH_f – об'ємна ентальпія плавлення. У випадку, коли вода заповнює весь міжчастинковий простір, формула (3) дозволяє визначати розподіл по радіусах заповнених водою міжчастинкових зазорів.

II. Результати та їх обговорення

Зняті при різних температурах, в процесі

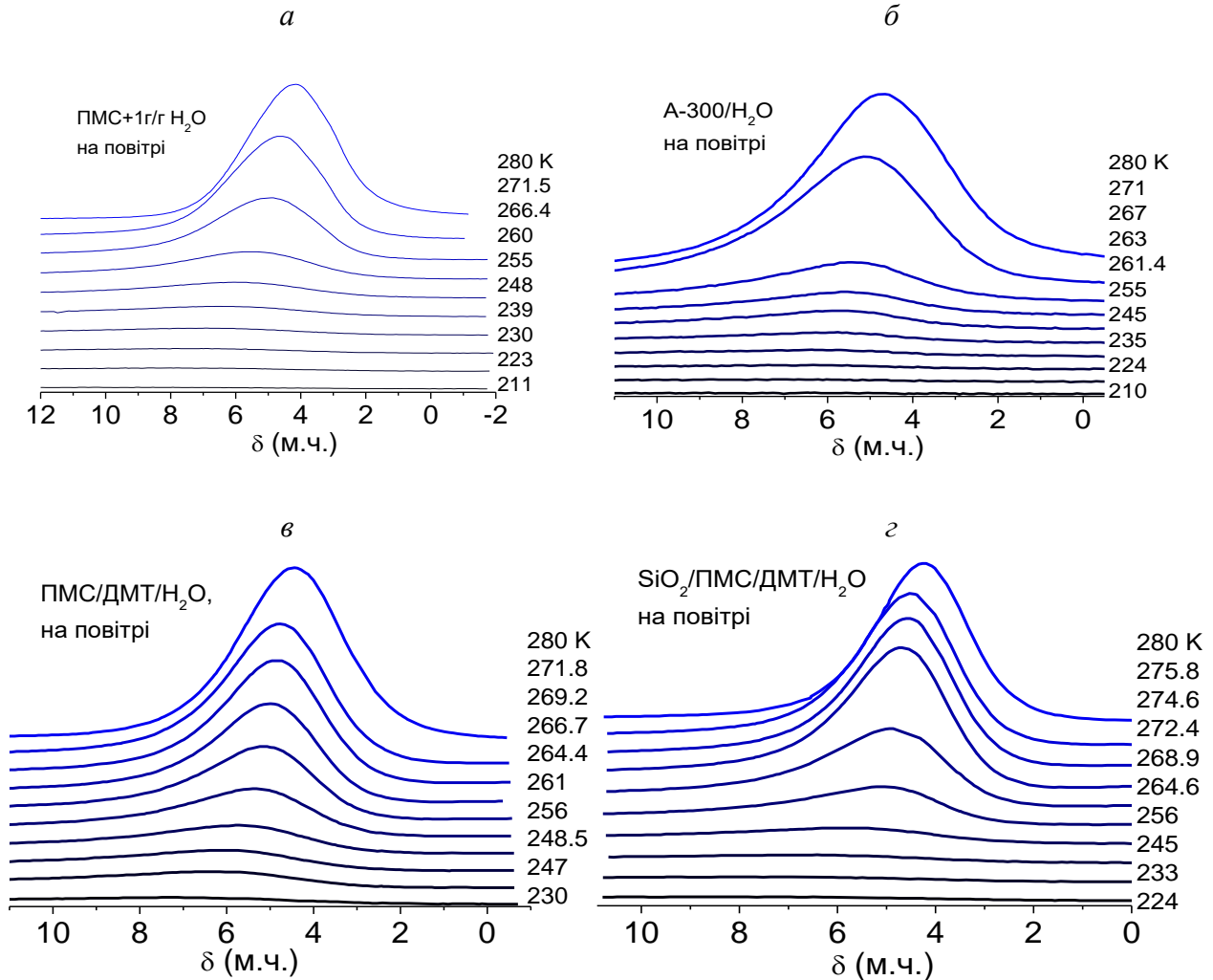


Рис. 1. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води в гідратованих порошках ПМС, кремнезему А-300 і композитних системах на їх основі.

нагрівання зразків від 210 - 230 К до 280 К, спектри ^1H ЯМР води у вивчених системах на повітрі, наведено на рис. 1, а в середовищі дейтерохлороформу – на рис. 2. У спектрах індивідуальних речовин та їх композитів, в умовах однакової гідратованості ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ мг/г}$) і заповнення водою значної частини міжчастинкового

простору, спостерігається один сигнал води, хімічний зсув якого збільшується від $\delta_{\text{H}} = 4 - 4,5$ м.ч. при $T = 280 \text{ К}$ до $\delta_{\text{H}} = 6,5 - 7$ м.ч. при $T = 210 - 230 \text{ К}$. При цьому інтенсивність сигналу зменшується зі зниженням температури завдяки частковому замерзанні міжфазної води.

Незважаючи на високу гідратованість вивчених

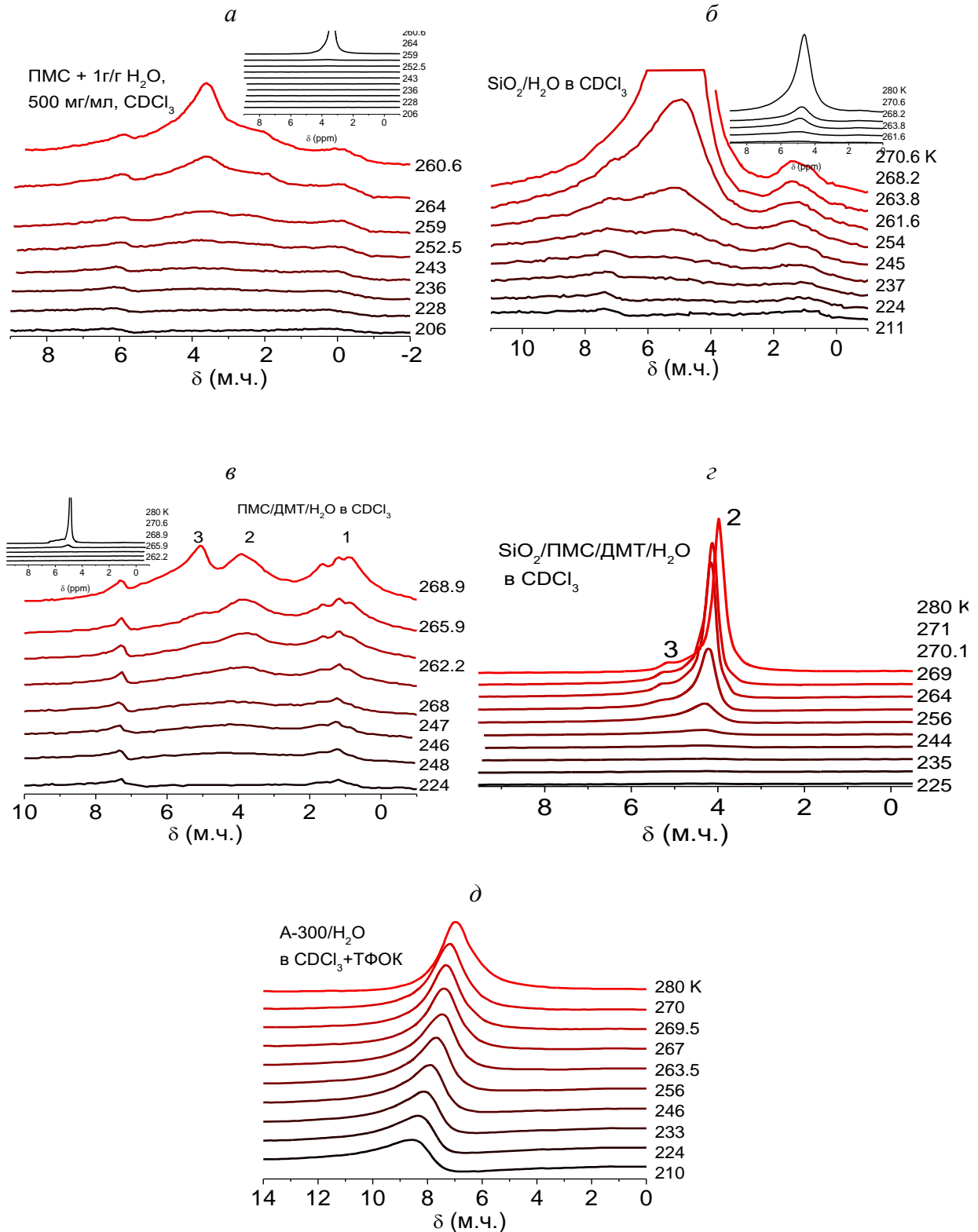


Рис. 2. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води в гідратованих порошках ПМС, кремнезему А-300 і композитних системах на їх основі в середовищі дейтерохлороформу (а-г) і суміші 1/7 $\text{CDCl}_3/\text{ТФОК}$ (д).

систем, гідрофобне середовище хлороформу значно впливає на вигляд спектрів міжфазної води (рис. 2, а-з). В спектрах з'являються кілька сигналів незамерзаючої води, що різняться за значенням хімічного зсуву (δ_H). Сигнал 1 ($\delta_H = 1$ м.ч.) може бути віднесений до кластерів води, що не приймають участі у формуванні водневих зв'язків [10, 11] (слабоасоційована вода), сигнал 2 ($\delta_H = 3,5 - 4$ м.ч.) – до кластерів води з частково зруйнованою сіткою водневих зв'язків, а сигнал 3 ($\delta_H = 5$ м.ч.) – до кластерів сильноасоційованої води, близької за структурою до рідкої води. Крім того, в спектрах спостерігаються сигнали непродейтерованої складової хлороформу (CHCl_3), а в зразках, що містять ДМТ також і сигнали аліфатичних протонів вуглеводневих ланцюгів.

Поява в спектрах декількох сигналів води свідчить про повільний в шкалі часу ЯМР протонний (або молекулярному) обмін між молекулами води, що входять до складу різних кластерів міжфазної води. В цілому можна констатувати, що середовище слабополярного хлороформу спричиняє на воду,

локалізовану в міжчастинкових зазорах, хаотропний (розупорядковуючий) вплив [23, 24]. У порівнянні зі зразками в повітряному середовищі (рис. 1) область сильних змін інтенсивності сигналів зміщена в бік високих температур (поблизу $T = 273$ К). Отже, під впливом хлороформу відбувається часткове витіснення води з найбільш вузьких міжчастинкових зазорів.

Якщо до середовища хлороформу додати 15 мас.% дейтеротрифтороцтової кислоти (ДФОК), то обмінні процеси прискорюються і в спектрах, у всьому доступному вимірюванню інтервалі температур фіксується один сигнал, зміщений в область більших значень хімічного зсуву ($\delta_H = 7 - 8,5$ м.ч.) (рис. 2, д). Інтенсивність сигналу протонів з температурою змінюється слабо, що обумовлено ускладненням процесу вимержання води з концентрованої розчину сильної кислоти.

Залежності концентрації незамерзаючої води від температури і побудовані на їх основі відповідно до рівняння (1) залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води $\Delta G(C_{uw})$

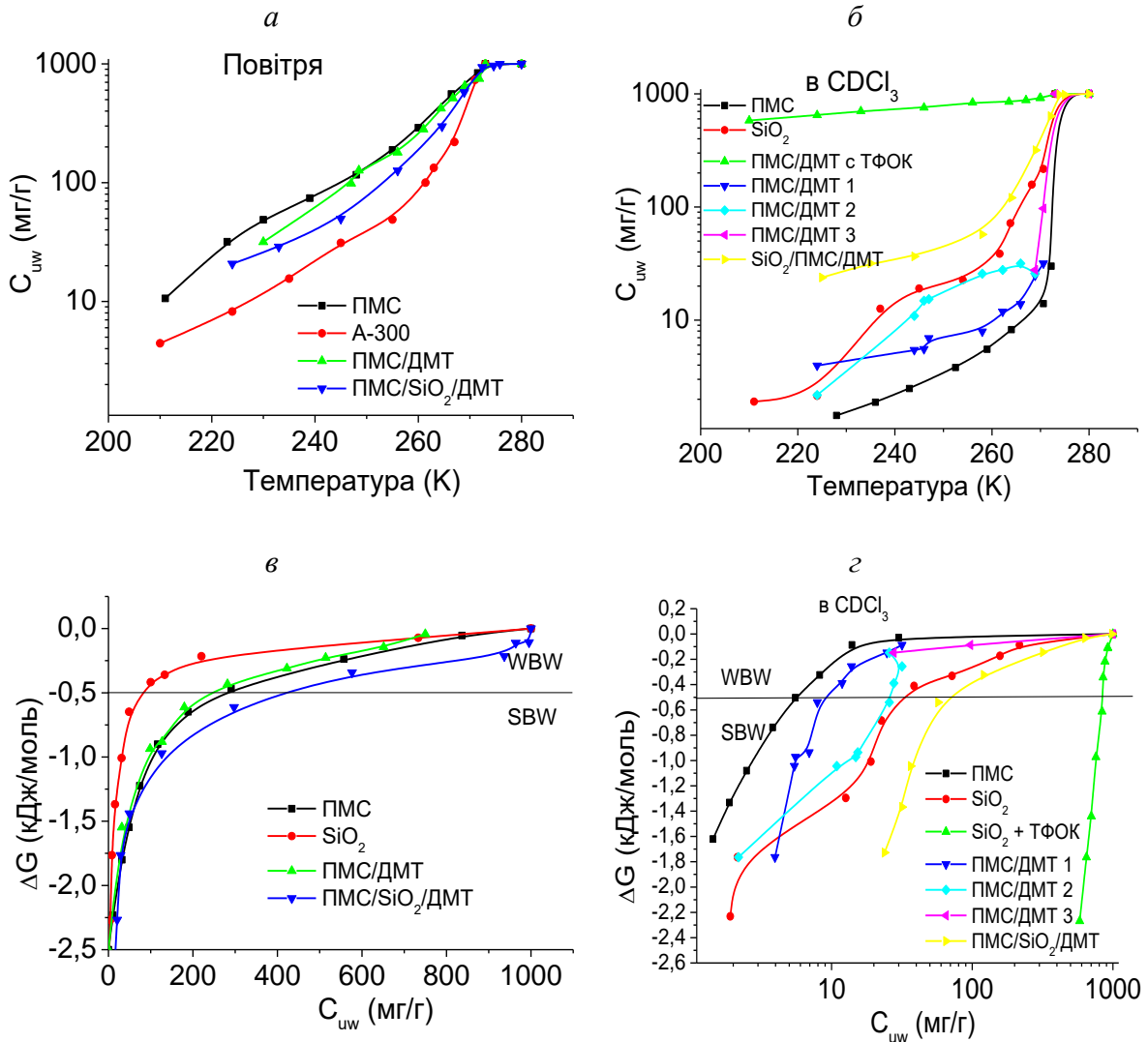


Рис. 3. Температурні залежності зміни концентрації незамерзаючої води і розраховані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води на повітрі (а, в) і в середовищі CDCl_3 (б, д).

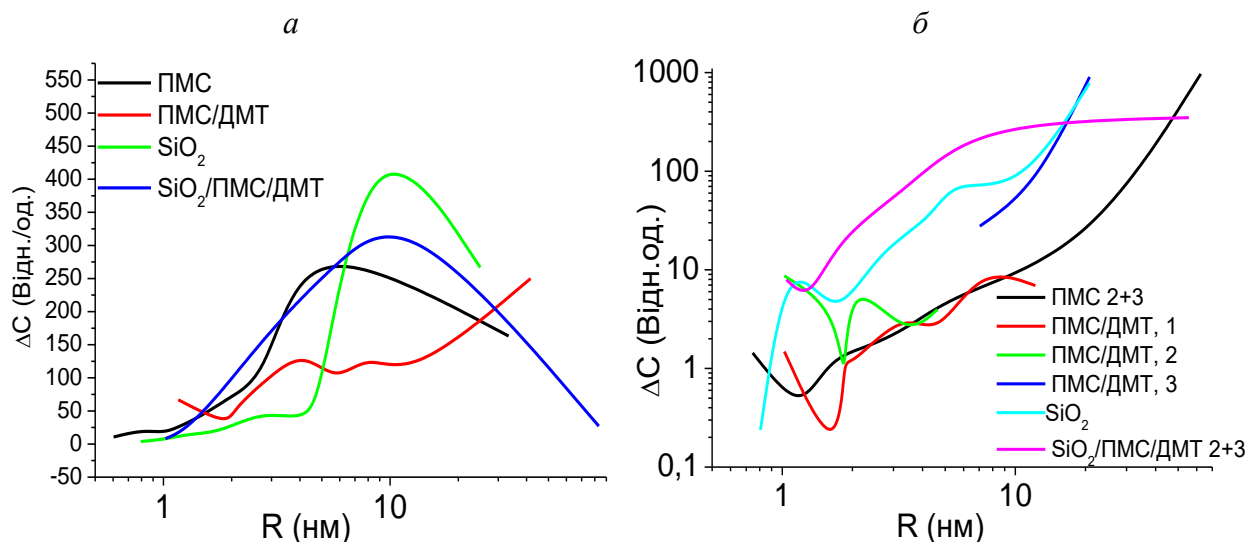


Рис. 4. Розподіл по радіусах кластерів адсорбованої води на повітрі (а) і в середовищі $CDCl_3$ (б).

Таблиця 1

Характеристики шарів води в гідратованих ПМС і композитних системах на його основі, що містять 1000 мг/г води

Система	Середовище мг/см ³	ΔG^S , кДж/моль	C_{uw}^S , мг/г	C_{uw}^W , мг/г	γ_s , Дж/г
ПМС	Повітря	-2.5	280	720	23.8
	$CDCl_3$	-2.5	10	990	1.3
SiO_2	Повітря	-2.2	80	920	11.2
	$CDCl_3$	-3	35	965	6.2
ПМС/ДМТ	Повітря	-3	250	750	20.9
	$CDCl_3$	-3.5(1)* -2.2(2)	9(1) 25(2)	966(3)	5.3
ПМС/ SiO_2 /ДМТ	Повітря	-3.5	425	575	32.2
	$CDCl_3$	-2.5	70	930	10.6

*В дужках вказані значення, отримані для сигналів 1, 2 і 3.

наведено на рис. 3. Для системи ПМС/ДМТ (рис. 3, б, г) на рисунку наведені залежності $C_{uw}(T)$ і $\Delta G(C_{uw})$ для всіх трьох сигналів міжфазної води, які спостерігаються в спектрах на рис. 2, в.

Якщо вважати сильнозв'язаною ту частину води, для якої зменшення вільної енергії Гіббса $\Delta G < -0,5$ кДж/моль [10, 11], то на основі залежностей, наведених на рис. 3 в, г можуть бути розраховані параметри шарів міжфазної води, які підсумовано в табл. 1. При цьому ΔG^S – максимальне зниження вільної енергії в шарі сильнозв'язаної води, C_{uw}^S і C_{uw}^W – концентрація сильно- і слабозв'язаної води, відповідно, а γ_s – міжфазна енергія, рівна сумарному зниженню вільної енергії всієї міжфазної води, яка визначається відповідно до рівняння (2).

На рис. 4 наведено розподіли по радіусах кластерів води, локалізованої в міжчастинкових зазорах, вивчених систем у повітряному середовищі (а) і в середовищі $CDCl_3$ (б).

Згідно з наведеними даними, в повітряному середовищі сумарна енергія зв'язування води в гідратованому порошку гідрофобного ПМС більше ніж удвічі перевищує енергію зв'язування води в

гідрофільному кремнеземі (табл. 1). Оскільки питома поверхня ПМС може досягати 500 м²/г, то можна зробити висновок, що зв'язування води визначається в першу чергу не гідрофобними властивостями поверхні, а морфологією внутрішнього міжчастинкового простору (рис. 4, а). Максимум на кривій розподілу по радіусах заповнених водою пор (міжчастинкових зазорів) в ПМС становить $R = 4$ нм, що значно менше, ніж в кремнеземі ($R = 10$ нм). При зменшенні середнього радіуса міжчастинкових зазорів відбувається збільшення значень міжфазної енергії (табл. 1). Додавання до ПМС невеликої кількості (2 мас.%) поверхнево активної речовини (ДМТ) приводить до істотної зміни морфології міжчастинкового простору і невеликого зменшення міжфазної енергії до 20,9 Дж/г. На кривій розподілу $\Delta C(R)$ з'являється кілька максимумів, як в області малих, так і великих значень R . Однак, в композитній системі, яка містить ПАР, гідрофільну і гідрофобну компоненти, величина γ_s зростає до 32,2 Дж/г. Це свідчить про формування під впливом механічного навантаження композиту з мінімальною величиною вільної енергії. Ймовірно, в присутності ПАР,

відбувається укрупнення агрегатів частинок ПМС і А-300 та формування просторово впорядкованих областей (мікрокоагуляція), які містять міжчастинкові зазори, де значна частина води є сильнозв'язаною (табл. 1). Інша частина води заповнює проміжки між гідрофобними та гідрофільними агрегатами, при цьому розподіл по радіусах заповнених водою порожнин має один широкий максимум при $R = 10$ нм (рис. 4, а).

Середовище слабополярного органічного розчинника $CDCl_3$ зменшує енергію взаємодії води з поверхнею (табл. 1), причому як для гідрофобної, так і гідрофільної компонент композитної системи. Найбільш наочно цей ефект видно зі співставлення величин міжфазної енергії в повітряному і органічному середовищах. Максимальний ефект спостерігається для гідратованого ПМС – величина міжфазної енергії зменшується від 23,8 до 1,3 Дж/г. Для інших систем, в тому числі й гідрофільного кремнезему, в середовищі $CDCl_3$ величина γ_s зменшується в 2-3 рази. Співставляючи величини міжфазних енергій (табл. 1) і розподілу по радіусах заповнених водою міжчастинкових зазорів (рис. 4, б), можна зробити висновок, що зменшення зв'язування води при використанні органічного середовища проявляється в значному збільшенні середнього розміру кластерів незамерзаючої води (рис. 4, б). Більша частина води заповнює міжчастинкові зазори, радіус яких $R > 10$ нм, в той час як вузькі пори заповнюються хлороформом. Ймовірно, молекули хлороформу легко проникають у водне середовище, що заповнює міжчастинкові зазори агрегатів ПМС і А-300, дифундуючи по поверхні твердих частинок. В результаті відбувається зміна морфології міжчастинкового простору і перерозподіл водної та органічної фаз.

Можна припустити, що в композитній системі А-300/ПМС/ДМТ в повітряному середовищі гідрофобна частина молекул ПАР контактує переважно з поверхнею ПМС, в той час як гідофільні кінцеві групи утворюють водневі зв'язки з силанольними групами або гідроксильними групами води на поверхні частинок кремнезему,

забезпечуючи тим самим мінімальні значення вільної енергії системи. В гідрофобному середовищі частинки композиту легко формують стабільну суспензію, незважаючи на високу концентрацію міжчастинкової води. При цьому, скоріше за все, гідрофобні ділянки молекул ПАР контактують з хлороформом, а гідрофільні – з водою, що входить до складу частинок композитної системи.

Висновок

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

В композитній системі, яка містить гідрофобну і гідрофільну компоненти (ПМС і А-300) в присутності поверхнево активної речовини – декаметоксину, спостерігається неадитивне зростання енергії зв'язування води, яке, ймовірно, обумовлене формуванням під впливом механічного навантаження в присутності води, мікрогетерогенних ділянок (мікрокоагуляція), що складаються переважно з гідрофобної і гідрофільної компонент. Таким чином, за допомогою механічних навантажень можна керувати процесом змочування гідрофобних порошкових композитів.

Туров В.В. – чл.-кор. НАН України, професор, д.х.н., завідувач відділу біомедичних проблем поверхні;
Геращенко І.І. – професор, д.фарм.н., провідний науковий співробітник;
Крупська Т.В. – к.х.н., старший науковий співробітник;
Клименко Н.Ю. – к.х.н., науковий співробітник;
Степанюк К.О. – аспірант.

- [1] М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь, Колоїдна хімія (ХНУ ім. В.Н. Каразіна, Харків, 2012).
- [2] Б.Д. Дерягин, Успехи химии 48(4), 675 (1979) (<https://doi.org/10.1070/RC1979v048n04ABEH002332>).
- [3] В.М. Муллер, Коллоид. журн., 58(5), 634 (1996).
- [4] И. Ф. Ефремов, Периодические коллоидные структуры (Химия, Ленинград, 1971).
- [5] Ю.Г. Фролов, Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы (Химия, Москва, 1982).
- [6] В.М. Гунько, В.В. Туров, П.П. Горбик, Вода на межфазной границе (Наукова думка, Київ, 2009).
- [7] D.W. Aksnes, K. Forl, L. Kimtys, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 3203 (2001) (<https://doi.org/10.1039/B103228N>).
- [8] O.V. Petrov, I. Furó, Progr. NMR Spectroscopy, 54(2), 97 (2009).
- [9] В.В. Туров, В.М. Гунько, Кластеризованная вода и пути ее использования (Наукова думка, Київ, 2011).
- [10] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena (CRC Press Boca Raton, 2013).
- [11] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, V.I. Zarko, R. Lebeda, E.V. Goncharuk, A.A. Novza, A.V. Turov, A.A. Chuiko, Adv. Colloid Interface Sci. 118, 125 (2005) (<https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.003>).

- [12] [И.Б. Слиякова, Т.И. Денисова, Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение, (Наукова думка, Киев, 1988).
- [13] Y.N. Shevchenko, B.M. Dushanin, N.I. Yashina, Silicon for the chemical industry (Norway, Sandefjord, 1996).
- [14] Ю.Н. Шевченко, Б.М. Душанин, А.В. Полянский, Н.И. Яшина, Гидрогели метилкремневой кислоты как адсорбенты среднемолекулярных метаболитов и способ их получения (Патент РФ 2111979, 1998).
- [15] И.А. Маев, Ю.Н. Шевченко, А.Б. Петухов, Клиническое применение препарата Энтеросгель у больных с патологией органов пищеварения. Новые подходы к терапии (МЗ РФ, Москва, 2000).
- [16] И.А. Волохонский, Н.М. Покрасен, В.В. Туров, Укр. хим. журнал 58(8), 640 (1992).
- [17] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, E.V. Pakhlov, T.V. Krupskaya, M.V. Borysenko, M.T. Kartel, B. Charmas, *Langmuir*, 34(40), 12145 (2018) (<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110>).
- [18] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, E.V. Pakhlov, E.M. Matkovsky, T.V. Krupskaya, M.T. Kartel, B. Charmas, *J. Non-Crystalline Solids* 500, 351 (2018) (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.020>).
- [19] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, E.V. Pakhlov, T.V. Krupskaya, M.D. Tsapko, B. Charmas, M.T. Kartel, *Colloid and Surf. A*, 552, 39 (2018) (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.017>).
- [20] T.V. Krupskaya, V.V. Turov, V.N. Barvinchenko, K.O. Filatova, L.A. Suvorova, G. Iraci, M.T. Kartel, *Adsorption Sci. & Technol.*, 36(1-2), 300 (2017) (<https://doi.org/10.1177/0263617417691768>).
- [21] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, E.V. Pakhlov, T.V. Krupskaya, B. Charmas, *Applied Surface Sci.*, 459, 171 (2018) (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.213>).
- [22] Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В.П. Глушко, (Наука, Москва, 1978).
- [23] M.F. Chaplin, *Biophys. Chem.* 83(3), 211 (2000) ([https://doi.org/10.1016/s0301-4622\(99\)00142-8](https://doi.org/10.1016/s0301-4622(99)00142-8)).
- [24] P.M. Wiggins, B.A.E. MacClement, *Internat. Rev. Cytol.*, 108, 249 (1987) ([https://doi.org/10.1016/s0074-7696\(08\)61440-0](https://doi.org/10.1016/s0074-7696(08)61440-0)).

V.V. Turov, I.I. Gerashchenko, T.V. Krupskaya, N.Yu. Klymenko, O.A. Stepanuk

Use of microcoagulation effect to control water binding in a heterogeneous polymethyl siloxane/silica/water system

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

The binding of water in heterogeneous systems containing polymethylsiloxane (PMS) pyrogenic nanosilica (A-300) water and the surface-active substance decamethoxin (DMT) was studied. Composite systems were created using metered mechanical loads. The low-temperature ^1H NMR spectroscopy was used to measure the structural and thermodynamic parameters of bound water. It is shown that when filling PMS interparticle gaps with hydrocompaction, the interfacial energy of water in the interparticle gaps of hydrophobic PMS with the same hydration is twice as large as the interfacial energy of water in hydrophilic silica A-300. This is due to the smaller linear dimensions of the interparticle gaps in the ICP compared with the A-300. In the composite system, A-300/PMS/DMT/ H_2O , a non-additive growth of water binding energy is observed, which is likely due to the formation, under the influence of mechanical load in the presence of water, of microheterogeneous sites, consisting mainly of the hydrophobic and hydrophilic components (microcoagulation). Thus, using mechanical loads, you can control the adsorption properties of composite systems.

Keywords: ^1H NMR spectroscopy, silica, methylsiloxane, decamethoxin, microcoagulation.