

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.65.-k, 76.60.-k, 78.67.Sc, 81.07.-b, 82.56.Ub, 82.70.Uv

Дисперсные водосодержащие композиты на основе гидрофобного пирогенного диоксида кремния с бентонитом

Л. В. Дубровина¹, Е. В. Макарова¹, Т. Н. Димитрюк¹, Т. В. Крупская²,
В. В. Туров², В. В. Гончарук¹

¹Інститут коллоїдної хімії і хімії води ім. А. В. Думанського
НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна

²Інститут хімії поверхності ім. А. А. Чуйко НАН України,
ул. Генерала Наумова, 17,
03154 Київ, Україна

Получены дисперсные водосодержащие композиты на основе гидрофобного нанокремнезёма (пирогенный диоксид кремния, модифицированный метильными группами), которые содержат в своём составе 90 масс.% (30,9 об.%) воды. При введении в композиты бентонита дисперсные водосодержащие композиты представляют собой закапсулированные в оболочку из агрегатов метилкремнезёма микрокапли воды размером 1–3 мкм и частицы бентонита, опудренные слоем смеси наночастиц гидрофильного бентонита и гидрофобного нанокремнезёма. Объёмное содержание воды при концентрации бентонита 3 масс.% повышается до 37,06 об.% ; также уменьшается потеря воды такими образцами при 40 и 105°C на 3–6%. Состояние воды в дисперсных водосодержащих композитах с нанокремнезёмом и бентонитом изучено методом низкотемпературной ¹H-ЯМР-спектроскопии. Определены термодинамические параметры слоёв сильно- и слабосвязанной воды, а также межфазная энергия воды. Установлено, что при введении бентонита в дисперсные водосодержащие композиты уменьшаются концентрация слабосвязанной воды (C_{uw}^W) от 8,75 до 6,675 г/г и межфазная энергия воды (γ_S) от 7,8 до 7,2 Дж/г. На концентрацию сильносвязанной воды (C_{uw}^S) и максимальное понижение свободной энергии в слое сильносвязанной воды (ΔG^S) введение бентонита не влияет. В присутствии бентонита исчезают кластеры воды с радиусом $R < 1$ нм, доля кластеров с радиусами 1,5–1,7 нм несколько увеличивается, практически исчезают домены с размерами от 1,7 до 9 нм, зато в несколько раз возрастает доля полиассоциатов с радиусом > 10 нм.

Одержано дисперсні водовмісні композити на основі гідрофобного нанокремнезему (пірогенний діоксид кремнію, модифікований метильними

групами), які містять в своєму складі 90 мас.% (30,9 об.%) води. При введенні в композити бентоніту дисперсні водовмісні композити представляють собою закапсульовану в оболонку з агрегатів метилкремнезема мікрокраплі води розміром у 1–3 мкм і частинки бентоніту, опудрені шаром суміші наночастинок гідрофільного бентоніту та гідрофобного нанокремнезему. Об'ємний вміст води при концентрації бентоніту у 3 мас.% підвищується до 37,06 об.%; також зменшується втрата води такими зразками при 40 і 105°C на 3–6%. Стан води в дисперсних водовмісних композитах з нанокремнеземом і бентонітом вивчено методом низькотемпературної ^1H -ЯМР-спектроскопії. Визначено термодинамічні параметри шарів сильно- та слабкозв'язаної води, а також міжфазну енергію води. Встановлено, що при введенні бентоніту в дисперсні водовмісні композити зменшуються концентрація слабкозв'язаної води (C_{uw}^W) від 8,75 до 6,675 г/г і міжфазна енергія води (γ_s) від 7,8 до 7,2 Дж/г. На концентрацію сильнозв'язаної води (C_{uw}^S) і максимальне пониження вільної енергії в шарі сильнозв'язаної води (ΔG^S) введення бентоніту не впливає. У присутності бентоніту зникають кластери води з радіусом $R < 1$ нм, частка кластерів з радіусами у 1,5–1,7 нм дещо збільшується, практично зникають домени з розмірами від 1,7 до 9 нм, проте в декілька разів зростає частка поліасоціатів з радіусом > 10 нм.

With high-speed mixing of water and hydrophobic fumed nanosilica (methyl silica—fumed silica modified with methyl groups, $S_{sp} = 300 \text{ m}^2/\text{g}$, particles' size of 5–7 nm), dispersed water-containing composites (DWC) are obtained and contain 90 w.f.% (30.9 vol.%) of water. When incorporating hydrophilic bentonite particles into composites, dispersed water-containing composites form a dry powder. This powder consists of water-filled microdroplets encapsulated in methyl silica shells of 1–3 μm in size and coated with a layer of a hydrophobic–hydrophilic blend of hydrophobic silica and bentonite nanoparticles, which are formed from the initial bentonite particles due to their mechanical degradation during high-speed mixing of the DWC components. The volume content of water at a concentration of bentonite of 3 w.f.% is increased to 37.06 vol.%. The loss of water during drying of the samples at 40 and 105°C for DWC at this concentration of bentonite decreases by 3–6%. The states of water in disperse water-containing composites from nanosilica and bentonite is applied to study the method of low-temperature ^1H NMR-spectroscopy. The thermodynamic parameters of the strongly and weakly bound water layers and the interfacial energy of the water in hydrogels are determined. As found, when 3 w.f.% of bentonite is added to disperse water-containing composites, the concentration of weakly bound water (C_{uw}^W) is reduced from 8.75 to 6.675 g/g, and the interfacial energy of water (γ_s) is decreased from 7.8 to 7.2 J/g. The bentonite introduction does not affect the concentration of strongly bound water (C_{uw}^S) and the maximum decrease in free energy in the layer of strongly bound water (ΔG^S). In the presence of bentonite, the interphase water clusters with a radius $R < 1$ nm disappear; the fraction of clusters with a radius of 1.5–1.7 nm slightly increases. The interphase water domains in sizes from 1.7 to 9 nm virtually disappear, but the share of aqueous poly-associates with a radius > 10 nm is increased by several times.

Ключевые слова: дисперсный водосодержащий композит, гидрофобный

нанокремнезем, бентонит, связанная вода, низкотемпературная ¹H-ЯМР-спектроскопия.

Ключові слова: дисперсний водовмісний композит, гідрофобний нанокремнезем, бентоніт, зв'язана вода, низькотемпературна ¹H-ЯМР-спектроскопія.

Key words: dispersed water-containing composite, hydrophobic nanosilica, bentonite, bound water, low-temperature ¹H NMR-spectroscopy.

(Получено 13 июня 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Вода является одним из самых интересных веществ в природе. Она имеет много необычных и неожиданных свойств, без которых невозможна жизнь. Вместе с тем, применению воды часто мешает то, что она является жидкостью. За последние десятилетия появилось большое количество работ, посвящённых так называемой «сухой» или «сыпучей» воде. Она представляет собой сухой текучий порошок из закапсулированных в оболочку из гидрофобных наночастиц диоксида кремния микрокапель воды. Покрытие, благодаря сцеплению между частицами диоксида кремния, является достаточно прочным и не позволяет капелькам воды объединиться и снова превратиться в жидкость. «Сухая» вода пока не применяется в больших масштабах, поскольку её возможности не полностью выяснены. Вместе с тем она является перспективным материалом для очистки дымовых газов и в качестве противопожарного агента, не оказывающего разрушающего воздействия на озоновый слой атмосферы в отличие от фреонов. Перспективным является использование «сухой» воды для защиты от перегрева промышленных реакторов, получения компаундов пониженной горючести, транспортировки природного газа в гидратированной форме и в различных отраслях промышленности, например, пищевой, фармацевтической и др. Расширить сферы применения порошков «сухой» воды позволит модифицирование её неорганическими дисперсными наполнителями, обладающими отличными от гидрофобного кремнезёма свойствами [1–3]. В работе [4] представлены результаты модифицирования «сухой» воды частицами графита, позволившее увеличить объёмную долю воды в дисперсном водосодержащем композите.

Бентонит — природный глинистый минерал на 80% состоит из относящегося к подклассу слоистых силикатов монтмориллонита $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Данный минерал обладает способностью к сильному набуханию благодаря своему строению и имеет ярко выраженные сорбционные свойства, т.к. молекулы воды или других полярных жидкостей могут свободно проникать между пакетами монтмориллонита и раздвигать их. Бентонит нетоксичен, хи-

мически и термически стоек; поэтому область его использования достаточно широка [5, 6].

Целью данной работы было получение дисперсного водосодержащего композита на основе гидрофобного нанокремнезёма с добавкой бентонита и изучение структуры воды в композите методом низкотемпературной ^1H -ЯМР-спектроскопии.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В работе использовали дистиллированную воду, дашуковский бентонит (Украина) и пирогенный кремнезём марки АМ-1-300. Это гидрофобный диоксид кремния, модифицированный метильными группами с $S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 5–7 нм (метилкремнезём, Калуш, Украина). Дисперсный водосодержащий композит (ДВК) получали смешиванием дистиллированной воды с гидрофобным метилкремнезёмом (гидрофобный нанокремнезём) и бентонитом. Были приготовлены образцы, содержащие 90 масс.% воды, 10 масс.% кремнезёма марки АМ-1-300 (образец $90\text{H}_2\text{O}/10\text{AM1}$); 87 масс.% воды, 10 масс.% кремнезёма марки АМ-1-300 и 3 масс.% бентонита (образец $87\text{H}_2\text{O}/10\text{AM1}/3\text{бентонит}$) и 70 масс.% воды, 10 масс.% АМ-1-300 и 20 масс.% бентонита ($70\text{H}_2\text{O}/10\text{AM1}/20\text{бентонит}$). Потерю массы воды ($\Delta W, \%$) высушенными до постоянной массы образцами при температурах 40 ± 5 и $105 \pm 5^\circ\text{C}$ в статических условиях определяли гравиметрическим методом. Масса образцов составляла 5 г. Насыпную плотность определяли отношением массы свободно засыпанного порошка к объёму этого порошка.

Микрофотографирование порошков бентонита и композитов проводили с помощью оптического микроскопа Laboval 4.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian 'Mercury') с рабочей частотой 400 МГц. Использовали 90° зондирующий импульс длительностью 3 мкс. Температуру в датчике регулировали термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ± 1 град. Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах концентрацию незамерзающей воды измеряли при нагревании образцов, предварительно охлаждённых до температуры 190–210 К. Интенсивность сигналов определяли по измерению площади пиков с использованием процедуры разложения сигнала на его составляющие в предположении гауссовской формы линии. Точность оптимизации нулевой линии и фазы для хорошо разрешённых сигналов составляла не менее $\pm 5\%$, а для перекрывающихся сигналов — $\pm 10\%$.

В качестве основного параметра, определяющего структуру сетки водородных связей воды, использовалась величина химического сдвига протонов (δ_{H}). Для слабоассоциированных кластеров воды (WAW) величина химического сдвига составляет 1–2 м.д. и 4–6 м.д.

для сильноассоциированных (SAW) [7, 8]. Слабосвязанной (WBW) считают воду, замерзающую при $T > 265$ К, а сильносвязанной водой (SBW) — ту часть воды, которая замерзает при $T < 265$ К ($\Delta G < -0,5$ кДж/моль). По температурной зависимости концентрации незамерзающей воды ($C_{uw}(\Delta T)$) рассчитывали изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) и распределение кластеров межфазной воды по радиусам $R(\Delta C)$ в соответствии с уравнением Гиббса–Томсона [9, 10]. Метод позволяет оценить концентрацию сильно- и слабосвязанной воды (C_{uw}^S и C_{uw}^W соответственно). При этом критерием служит понижение свободной энергии Гиббса (ΔG) в процессе оттаивания образца. Межфазную энергию воды (γ_s) определяли как модуль суммарного понижения свободной энергии абсорбированной воды, обусловленного наличием внутренней границы раздела фаз вода–твёрдое тело. Методики ЯМР-измерений, определения термодинамических характеристик и расчёта радиуса кластеров межфазной воды подробно описаны в работах [11–13].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование ДВК из воды и пирогенного кремнезёма проходит через стадию образования пены или газовой эмульсии (пузырьки воздуха в воде) при перемешивании смеси исходных компонентов. Твёрдые частицы размером от нескольких нм до нескольких мкм могут необратимо адсорбироваться на межфазной поверхности воздух-вода. Адсорбция молекул воды на поверхности гидрофобных частиц пирогенного кремнезёма становится возможной за счёт остаточных ОН-групп на поверхности гидрофобного SiO₂ и изменения состава этой поверхности при механодеструкции во время перемешивания. При перемешивании разрушаются также вторичные структуры кремнезёма (агрегаты и агломераты) до исходных наноразмерных частиц. Переход от пены или газовой эмульсии к дисперсным водосодержащим композитам, т.е. инверсию фаз стабилизированных гидрофобными наночастицами систем воздух-в-воде к порошкам вода-в-воздухе, можно вызвать увеличением гидрофобности частиц двуокиси кремния при постоянном соотношении воздух/вода или изменением соотношения воздух/вода при фиксированной гидрофобности частиц. Используемая нами 10% концентрация пирогенного кремнезёма оказалась достаточной для инкапсулирования капелек воды в воздухе и дополнительной стабилизации микрокапель воды «шубой» из вновь образующихся агрегатов из частиц пирогенного кремнезёма [1, 14–16].

Для получения дисперсных водосодержащих композитов с новыми эксплуатационными свойствами в исходную смесь вводили дополнительно гидрофильные частицы бентонита.

На рисунке 1, а приведены микрофотографии бентонита и полу-

ченного нами дисперсного водосодержащего композита. Как видно из рис. 1, *а*, частицы бентонита находятся как в изолированном состоянии, так и объединены в агрегаты, размер отдельных частиц — ≤ 5 мкм. При контакте с водой адсорбция молекул воды происходит не только на поверхности частиц бентонита. При гидратации молекулы воды проникают в промежутки между элементарными слоями кристаллической решётки монтмориллонита и раздвигают их. При взаимодействии бентонита с водой со временем образуется гелеподобная коагуляционная структура [5, 6]. При смешивании воды с бентонитом в присутствии пирогенного кремнезёма агрегаты из частиц бентонита разрушаются, при механодеструкции отдельных частиц бентонита происходит их эксфолиация, но коагуляционная структура образоваться не успевает вследствие инкапсулирования капель воды гидрофобным кремнезёмом.

В ДВК происходит обволакивание гидратированных частиц бентонита гидрофобно-гидрофильной смесью наночастиц гидрофобного кремнезёма и образовавшихся при эксфолиации наночастиц (рис. 1, *б*). Размер капель закапсулированной в метилкремнезём воды в

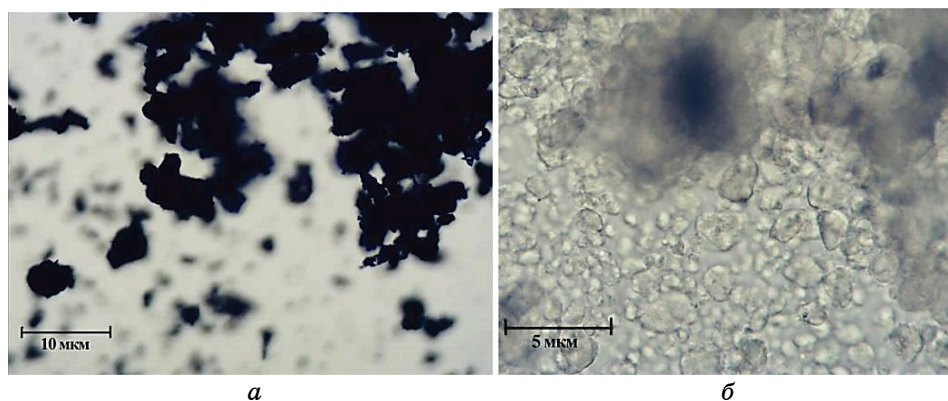


Рис. 1. Микрофотографии бентонита (*а*) и дисперсного водосодержащего композита, полученного из воды, гидрофобного метилкремнезёма и бентонита — образец 87H₂O/10AM1/3бентонит (*б*).¹

ТАБЛИЦА 1. Насыпная плотность и объёмная доля компонентов в дисперсных водосодержащих композитах.²

№№ п/п	Образец	Насыпная плотность, г/см ³	Объёмная доля φ, %		
			вода	аэросил	бентонит
1	0H ₂ O/10AM1	0,343	30,9	1,6	—
2	7H ₂ O/10AM1/3бентонит	0,426	37,06	1,99	0,46
3	0H ₂ O/10AM1/20бентонит	0,447	31,29	2,09	3,25

композите составляет 1–3 мкм. Увеличение концентрации бентонита от 3 до 20 масс. % не приводит к изменению структуры ДВК.

Свойства полученных ДВК представлены в табл. 1. Из таблицы 1 видно, что при введении бентонита увеличивается не только насыпная плотность композита, но и объёмная доля воды (образцы 2, 3). Увеличение содержания воды в дисперсном водосодержащем композите при введении бентонита обусловлено адсорбцией воды на его частицах. Естественно, что увеличение концентрации бентонита до 20 масс. % приводит к увеличению его объёмной доли в ДВК. Уменьшение объёмной доли воды в таком композите, по-видимому, объясняется существенным уменьшением её концентрации в исходной смеси.

Состояние воды в дисперсных композитных системах с гидрофобным нанокремнезёмом и бентонитом изучали методом низкотемпературной ¹H-ЯМР-спектроскопии. В спектрах ДВК без бентонита при $T = 268 \text{ K}$ (рис. 2, *a, б*) фиксируется один сигнал, интен-

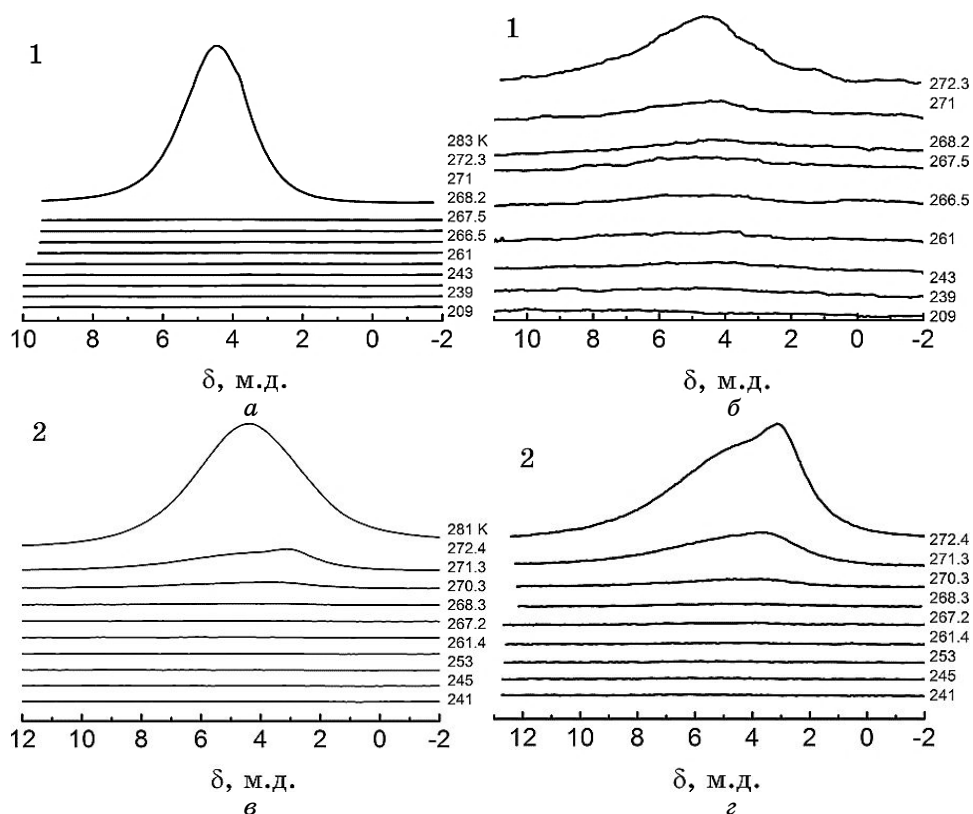


Рис. 2. Зарегистрированные при разных температурах спектры ¹H-ЯМР воды, входящей в состав дисперсных водосодержащих композитов: 1 — образец 90H₂O/10AM1 (*a, б*); 2 — образец 87H₂O/10AM1/3бентонит (*в, г*).³

сивность которого резко уменьшается с понижением температуры, что связано с замерзанием основной части воды в температурном интервале $271 \text{ K} < T < 273 \text{ K}$. В образце ДВК с бентонитом (рис. 2, в, з) фиксируется также один сигнал. При замерзании основной части воды оставшаяся становится слабоассоциированной и наблюдается в спектрах при $\delta_H = 2,5$ м.д. Можно ожидать, что слабоассоциированная вода сосредоточена в зоне контакта гидрофильных частиц бентонита с гидрофобным метилкремнезёмом. Как видно из этого рисунка, содержание воды, не замерзающей в композитах при $T < 272,5 \text{ K}$, не превышает долей процента.

На основании данных, полученных из ^1H -ЯМР-спектров воды (интенсивность сигналов и величина химического сдвига протонов δ_H) (рис. 2), рассчитаны температурные зависимости концентрации незамерзающей воды C_{uw} (рис. 3, а) и изменение свободной энергии Гиббса ΔG межфазной воды в изобарическом процессе оттаивания образца от концентрации незамерзающей воды (рис. 3, б) [11–13].

Как видно из рис. 3, а, кривая зависимости $C_{uw}(T)$ для ДВК без бентонита во всем интервале изменения температуры расположена ниже кривой, принадлежащей ДВК с бентонитом. Следовательно, связывание воды в композитах только с закапсулированными гидрофобным нанокремнезёмом микрокаплями воды выше, чем в композитах с бентонитом. Кривые зависимости свободной энергии Гиббса (ΔG) от C_{uw} для образцов $90\text{H}_2\text{O}/10\text{AM1}$ и $87\text{H}_2\text{O}/10\text{AM1}/3\text{бентонит}$ практически совпадают, что указывает на близкий механизм связывания воды в этих системах (рис. 3, б). По этим зависимостям рассчитаны распределение кластеров межфазной воды в ДВК по радиусам (рис. 3, в) и термодинамические характеристики слоёв связанной воды: концентрация сильно- и слабосвязанной воды (C_{uw}^S и C_{uw}^W соответственно), максимальное понижение свободной энергии в слое сильносвязанной воды (ΔG^S) и величина межфазной энергии (γ_S), которая определяет суммарное понижение свободной энергии воды, обусловленное наличием границы раздела фаз с твёрдыми частицами (табл. 2).

При введении бентонита в ДВК (рис. 3, в) исчезают нанокластеры межфазной воды с радиусом $R < 1$ нм, доля кластеров с радиусом $1,5$ – $1,7$ нм несколько увеличивается. Практически исчезают домены с размером от $1,7$ до 9 нм, зато в несколько раз возрастает доля полиассоциатов с радиусом > 10 нм. Полиассоциаты межфазной воды с радиусом $R > 2$ нм являются доменами или нанокляпями, содержащими несколько тысяч молекул воды [13].

Из таблицы 2 видно, что концентрация сильносвязанной воды (C_{uw}^S) и максимальное понижение свободной энергии в слое сильносвязанной воды (ΔG^S) в обоих образцах одинаковы. Введение бентонита уменьшает концентрацию слабосвязанной воды (C_{uw}^W).

По всей видимости, формированию упорядоченных полиассоциатов слабосвязанной воды на поверхности частиц бентонита препят-

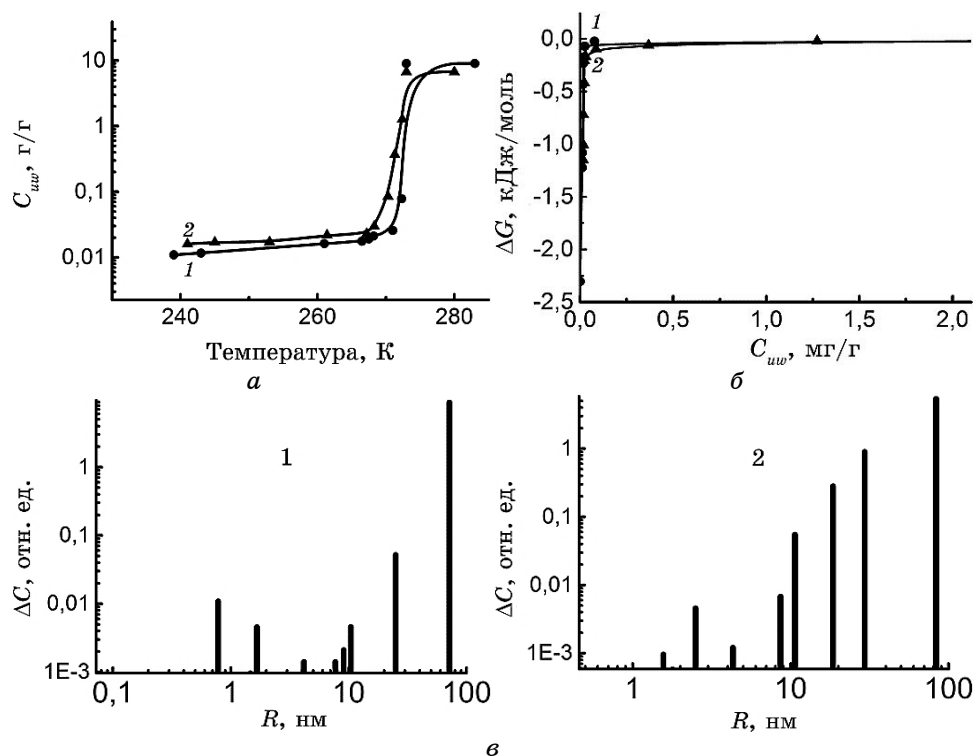


Рис. 3. Зависимости изменения концентрации незамерзающей воды от температуры (а), изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б) и распределение кластеров связанной воды по радиусам (в) в дисперсных водосодержащих композитах: 1 — образец 90Н₂О/10АМ1; 2 — 87Н₂О/10АМ1/3бентонит.⁴

ТАБЛИЦА 2. Характеристики слоёв незамерзающей воды в водосодержащих дисперсных композитах.⁵

Образец	C_{H_2O} , г/г	C_{ww}^s , г/г	C_{ww}^w , г/г	ΔG^s , кДж/моль	γ_s , Дж/г
90Н ₂ О/10АМ1	9,0	0,025	8,75	-2,25	7,8
87Н ₂ О/10АМ1/3Бентонит	6,7	0,025	6,675	-2,25	7,2

ствует обволакивание их смесью наночастиц метилкремнезёма и бентонита (рис. 1, б).

Уменьшение величины межфазной энергии до 7,2 Дж/г в присутствии бентонита показывает, что в данной системе меньше воды взаимодействует с поверхностью твёрдых компонентов в композите, т.к. частицы бентонита намного крупнее, чем метилкремнезём. Хотя

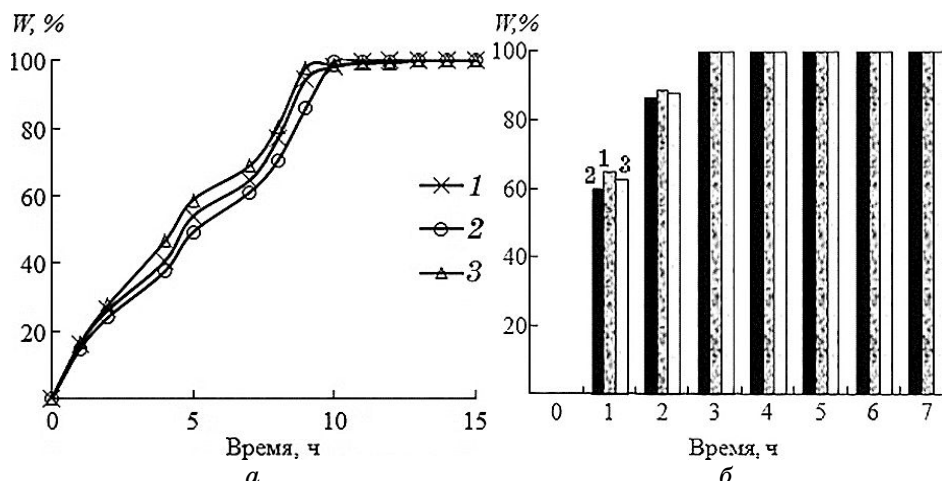


Рис. 4. Зависимость потери воды от времени образцов ДВК при высушивании при 40 (а) и 105°C (б) — образцы 90H₂O/10AM1 (1), 87H₂O/10AM1/3 бентонит (2) и 70H₂O/10AM/20бентонит (3).⁶

если учесть уменьшение общей концентрации воды в композите при введении бентонита, то уменьшение доли слабосвязанной воды становится не так очевидно. Следует отметить, что часть воды, относящаяся к слабосвязанной воде, может быть объёмной, т.е. входит в состав водных агрегатов, радиус которых измеряется микронами и которые невозможно идентифицировать методом ЯМР.

Изучение потери воды образцами ДВК при высушивании при 40 и 105°C показало (рис. 4), что при 40°C образцы высыхают за ≈ 15 ч, а при 105°C — за 3–4 ч. Введение в состав ДВК бентонита в количестве 3 масс.% уменьшает потерю воды на 3–6%. Увеличение концентрации бентонита до 20 масс.%, наоборот, способствует более быстрому высыханию образцов. По-видимому, гидрофильно-гидрофобное покрытие частиц бентонита препятствует удалению сорбированной ими воды. Повышение концентрации бентонита до 20 масс.% уже не обеспечивает образования на его поверхности плотной обволакивающей «шубы», т.к. уменьшается концентрация частиц метилкремнезёма, приходящихся на увеличившуюся концентрацию бентонита.

4. ВЫВОДЫ

Показано, что введение гидрофильных частиц бентонита в смесь воды и гидрофобного наноразмерного метилкремнезёма позволяет получить дисперсный водосодержащий композит в виде сыпучего порошка из микрокапель закапсулированной гидрофобным метилкремнезёмом воды размером 1–3 мкм. В присутствии бентонита

повышается объёмная доля воды в композите. Потери воды при высушивании образцов при 40 и 105°C уменьшаются при концентрации бентонита в композите 3 масс.% и возрастают — при 20 масс.%.

С помощью метода вымораживания жидкой фазы с ЯМР-регистрацией сигнала незамерзающей воды в дисперсных водосодержащих композитах идентифицированы слабо- и сильносвязанная вода. Определены их термодинамические параметры, а также межфазная энергия воды. Установлено, что при введении бентонита уменьшаются концентрация слабосвязанной воды и межфазная энергия воды, т.е. формируется система, в которой вода слабо связана с поверхностью бентонита.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B. P. Binks and R. Murakami, *Nature Mater.*, **5**, No. 11: 865 (2006); doi: 10.1038/nmat1757.
2. L. Forný, *Powder Technology*, **189**, No. 2: 263 (2009).
3. B. O. Carter, W. Wang, D. J. Adams, and A. I. Cooper, *Langmuir*, **26**, No. 5: 3186 (2010); DOI: 10.1021/la903120p/.
4. В. В. Гончарук, Л. В. Дубровина, Е. В. Макарова, *Хим. и технол. воды*, **39**, № 6: 634 (2017).
5. В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н. А. Румянцева, *Микроструктура глинистых пород* (Москва: Недра: 1989).
6. Ю. И. Тарасевич, *Поверхностные явления на дисперсных материалах* (Киев: Наукова думка: 2011).
7. J. C. Hindman, *J. Chem. Phys.*, **44**, No. 12: 4582 (1966).
8. I. S. Chuang, D. R. Kinney, and G. E. Maciel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **115**, No. 19: 8695 (1993); DOI: 10.1021/ja00072a024.
9. O. V. Petrov and I. Furo, *Progr. in NMR*, **54**, No. 2: 97 (2009).
10. D. T. Atkins, P. Kékicheff, and O. Spalla, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, No. 1: 234 (1997).
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, and A. A. Chuiko, *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, **118**, Nos. 1–3: 125 (2005).
12. В. М. Гунько, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Вода на межфазной границе* (Киев: Наукова думка: 2009).
13. V. M. Gun'ko and V. V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena* (New York: Taylor&Francis: 2013).
14. В. С. Ерасов, М. Ю. Плетнев, Б. В. Покидько, *Коллоид. журн.*, **77**, № 5: 625 (2015).
15. D. O. Vivaldini, A. P. Luz, V. R. Salvinin, and V. C. Pandolfelli, *Ceramics Int.*, **39**, No. 5: 6005 (2013).
16. Р. Айлер, *Химия кремнезема* (Москва: Мир: 1982), ч. 2 (пер. с англ.).

REFERENCES

1. B. P. Binks and R. Murakami, *Nature Mater.*, **5**, No. 11: 865 (2006);

- doi: 10.1038/nmat1757.
2. L. Forny, *Powder Technology*, **189**, No. 2: 263 (2009).
 3. B. O. Carter, W. Wang, D. J. Adams, and A. I. Cooper, *Langmuir*, **26**, No. 5: 3186 (2010); DOI: 10.1021/la903120p/.
 4. V. V. Goncharuk, L. V. Dubrovina, and E. V. Makarova, *J. Water Chem. Technol.*, **39**, No. 6: 351 (2017).
 5. V. I. Osipov, V. N. Sokolov, and N. A. Rumyantseva, *Mikrostruktura Glinistykh Porod* (Moscow: Nedra: 1989) (in Russian).
 6. Yu. I. Tarasevich, *Poverkhnostnyye Yavleniya na Dispersnykh Materialakh* (Kyiv: Naukova Dumka: 2009) (in Russian).
 7. J. C. Hindman, *J. Chem. Phys.*, **44**, No. 12: 4582 (1966).
 8. I. S. Chuang, D. R. Kinney, and G. E. Maciel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **115**, No. 19: 8695 (1993); DOI: 10.1021/ja00072a024.
 9. O. V. Petrov and I. Furo, *Progr. in NMR*, **54**, No. 2: 97 (2009).
 10. D. T. Atkins, P. Kékicheff, and O. Spalla, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, No. 1: 234 (1997).
 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, and A. A. Chuiko, *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, **118**, Nos. 1–3: 125 (2005).
 12. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, and P. P. Gorbyk, *Voda na Mezhfaznoi Granitse* (Kyiv: Naukova Dumka: 2009) (in Russian).
 13. V. M. Gun'ko and V. V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena* (New York: Taylor&Francis: 2013).
 14. V. S. Erasov, M. Yu. Pletnev, and B. V. Pokid'ko, *Colloid. J.*, **77**, No. 5: 614 (2015).
 15. D. O. Vivaldini, A. P. Luz, V. R. Salvinin, and V. C. Pandolfelli, *Ceramics Int.*, **39**, No. 5: 6005 (2013).
 16. R. Iler, *Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica* (New York: J. Wiley: 1979).

¹A. V. Dumans'kyi Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water, N.A.S. of Ukraine, 42 Academician Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine

²O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 17 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Microphotographs of bentonite (a) and disperse water-containing composite obtained from water, methyl-silica and bentonite—sample 87H₂O/10AM1/3bentonite (b).

² TABLE 1. The bulk density and the volume fraction of components in disperse water-containing composites.

³ Fig. 2. The spectra of ¹H-NMR of water included in disperse water-containing composites recorded at different temperatures: 1—90H₂O/10AM1 sample (a, б), 2—87H₂O/10AM1/3bentonite sample (в, г).

⁴ Fig. 3. Dependences of the concentration of unfrozen water on temperature (a), the Gibbs free energy change on the concentration of non-freezing water (б), and the distribution of clusters of bound water over radii (в) in dispersed water-containing composites: 1 — sample 90H₂O/10AM1; 2 — 87H₂O/10AM1/3bentonite.

⁵ TABLE 2. Characteristics of the unfrozen water layers in dispersed water-containing composites.

⁶ Fig. 4. The relationship of the water loss as a function of the drying time of samples of dispersed water-containing composites at 40 (a) and 105°C (б) — sample 90H₂O/10AM1 (1), 87 H₂O/10AM1/3 bentonite (2) and 70H₂O/10AM1/20bentonite (3).