

І.Ф. Миронюк¹, В.І. Мандзюк¹, Н.А. Безрука¹, Є.П. Воронін²,
О.В. Гончарук², В.М. Огенко³

Реологічні властивості суспензій органокремнеземів із різним співвідношенням силанольних та триметилсилільних груп

¹ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, myrif@rambler.ru

²Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

³Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, проспект Академіка Палладіна, 32/34, Київ-142, 03680, Україна

У роботі досліджено реологічні властивості водних суспензій органокремнеземів із різним співвідношенням силанольних та триметилсилільних груп. З'ясовано, що заміщення 50 % силанолів поверхні пірогенного SiO₂ на (CH₃)₃Si-групи супроводжується зменшенням коефіцієнта гідрофільності високодисперсного матеріалу з 2,0 до 1,4. Однак прищеплені групи суттєво змінюють розподіл електростатичного потенціалу на поверхні SiO₂. В околі атомів Si прищеплених груп утворюються ділянки з негативним потенціалом.

Суспензії модифікованих кремнеземів демонструють вищу рівноважну в'язкість у порівнянні із суспензіями базового кремнезему. Високодисперсні частинки не втрачають загущуючої здатності навіть при руйнуванні їх фрактальної структури ультразвуковим полем.

Нові реологічні властивості модифікованого кремнезему обумовлені домінуванням на його поверхні ділянок з негативним електростатичним потенціалом, який знижує міжчастинкову взаємодію в суспензії та збільшує взаємодію поверхні з молекулами водного середовища.

Ключові слова: високодисперсний кремнезем, суспензія, в'язкість дисперсій, електростатичний потенціал, силанольні групи.

Стаття поступила до редакції 08.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Високодисперсний кремнезем, якого в промислових умовах одержують спалюванням кремнієвих речовин (SiCl₄, CH₃SiCl₃) в полум'ї, широко використовується як наповнювач полімерних матеріалів і загущувач рідких середовищ [1, 2]. Для кращого змочування кремнезему неполярними рідинами його поверхню модифікують, прищеплюючи органічні або кремнійорганічні групи [3]. Суспензії олеофільних кремнеземів в органічних середовищах реологічно стабільні і характеризуються покращеними структурно-механічними властивостями [4].

Однак у водному середовищі частинки пірогенного SiO₂ ведуть себе як ліофобні золі, для яких характерними є слабка взаємодія дисперсної фази і дисперсійного середовища та сильне міжчастинкове злипання.

Відомі методи, які традиційно використовуються для запобігання коагуляції ліофобних золів, базуються на електростатичному відштовхуванні

частинок при наявності на їх поверхні подвійного електричного шару йонів, утворенні на поверхні дисперсної фази сольватованих шарів із молекул дисперсійного середовища або молекул чи йонів стабілізатора та стабілізації колоїду адсорбованими шарами (плівками) поверхнево-активних або високомолекулярних речовин [5, 6].

Низька кінетична та седиментаційна стійкість водних суспензій кремнезему в значній мірі пов'язана з наявністю на поверхні частинок ділянок із позитивним та негативним електростатичним потенціалом (ЕСП), локалізованих відповідно в околі атомів Si та ОН-груп [2]. Для зменшення міжчастинкової взаємодії та покращення реологічних властивостей суспензій SiO₂ необхідно забезпечити домінування негативного ЕСП на поверхні кремнезему.

Суттєвих змін у розподілі ЕСП зазнає поверхня пірогенного кремнезему при послідовному заміщенні її силанолів (гідроксилів) на триметилсилільні (ТМС) (CH₃)₃Si-групи [7, 8]. Результати моделювання будови низки кластерів поверхні кремнезему методами квантової хімії показали, що на початкових

етапах силілювання SiO_2 гідрофільність поверхні зростає внаслідок утворення ділянок із негативним ЕСП якраз в околі атомів Si прищепленої ТМС-групи.

Отже, в даній роботі ми ставили завдання з'ясувати вплив прищеплених ТМС-груп на гідрофільність пірогенного продукту та дослідити реологічні властивості водних суспензій модифікованого кремнезему.

I. Одержання високодисперсних матеріалів, суспензій та методи дослідження їх властивостей

Пірогенний кремнезем марки ПК-300 використовувався як базовий матеріал для хемосорбції на його поверхні ТМС-груп. Даний продукт вироблений на Калуському дослідно-експериментальному заводі Інституту хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України. Його питома поверхня S_n становила $302 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а концентрація вільних силанольних (гідроксильних) груп – $0,8 \text{ ммоль г}^{-1}$.

Прекурсором-модифікатором для синтезу органокремнеземів із різним співвідношенням силанольних та ТМС-груп служив триметилетоксисилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ (ТМЕС).

Модифікування пірогенного продукту здійснювали в оснащеному мішалкою скляному лабораторному реакторі. При швидкості перемішування $\sim 300 \div 500 \text{ об.} \cdot \text{хв.}^{-1}$, коли високодисперсний кремнезем переходив у псевдозріджений стан, у реактор малими порціями (1-2 каплі в секунду) подавали розраховану кількість модифікатора і здійснювали нагрівання реактора до необхідної температури. Для зниження температури хемосорбційного процесу у реактор додавали незначну кількість оцтової кислоти, яка виконувала роль каталізатора.

Синтез органокремнезему здійснювали при температурі $150 \div 160^\circ\text{C}$ впродовж 3 годин. Модифікований продукт вивантажували з реактора і додатково нагрівали у сушильній шафі при температурі 300°C впродовж 2 годин для повного вилучення із порошкового матеріалу побічних продуктів реакції і сорбованих молекул оцтової кислоти.

Кількість силанолів та ТМС-груп на поверхні SiO_2 контролювали методом ІЧ-спектроскопії, використовуючи спектрофотометр Spereord M-80 (Карл Цейс, Йена, Німеччина). Ступінь модифікування SiO_2 θ у відсотках визначали за співвідношенням оптичної густини смуги поглинання вільних силанольних груп 3750 см^{-1} у спектрі модифікованого та базового кремнеземів за формулою:

$$q = 100 \left(1 - \frac{D}{D_0} \right), \quad (1)$$

де D_0 та D – площа під контуром смуги поглинання 3750 см^{-1} відповідно у вихідному і модифікованому SiO_2 .

Гідрофільність базового та модифікованого кремнеземів визначали за методом П. Ребіндера. Для

цього вимірювали питому теплоту змочування поверхні досліджуваного матеріалу полярним і неполярним розчинниками та аналітично розраховували коефіцієнт гідрофільності β за формулою:

$$b = \frac{Q_w}{Q_d}, \quad (2)$$

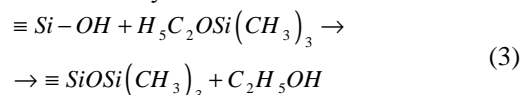
де Q_w – питома теплота змочування поверхні водою, Q_d – питома теплота змочування поверхні деканом. Теплоти змочування досліджуваних матеріалів вимірювали диференціальним калориметром ДАК-1, який за конструкцією близький до калориметра Кальве [9]. Перед вимірюванням зразок порошкового матеріалу вакуумували в скляній ампулі і нагрівали впродовж 2 годин при температурі 150°C для вилучення сорбованої води. Ампулу запаювали і розміщували в комірці калориметра, наповненій водою або деканом. У ній після розламування ампули відбувався процес змочування. Виділення теплоти реєструвалося термочутливим датчиком і з допомогою аналогово-цифрового перетворювача записувалося в пам'яті комп'ютера. Калібрування приладу здійснювали за відомим тепловим ефектом розчинення KCl у водному середовищі при температурі 20°C ($18,6 \pm 0,012 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Водні суспензії на основі базового кремнезему та органокремнеземів отримували двома способами. За першим способом порошковий матеріал і дистильовану воду змішували в електричному міксері при швидкості обертання вала $200 \text{ об.} \cdot \text{хв.}^{-1}$. Тривалість змішування становила 5 хвилин. Другий спосіб від першого відрізнявся лише тим, що на суспензію, одержану механічним перемішуванням, накладали ультразвукове поле із частотою $20 - 24 \text{ кГц}$ та густиною звукової енергії $40 - 50 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$. Тривалість озвучування суспензії становила 5 хвилин.

Реологічні властивості суспензій кремнезему та органокремнеземів досліджувались з використанням ротаційного віскозиметра "Rheotest 2.1" (VEB MLW Prufgerate-Werk Medingen Sitz Ftreital, Німеччина) в діапазоні швидкостей зсуву від $0,1$ до 1312 с^{-1} при температурі 20°C .

II. Результати експерименту та їх обговорення

Заміщення силанолів поверхні пірогенного кремнезему на $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -групи в реакції за участю триметилетоксисилану



широко використовується для гідрофобізації високодисперсного матеріалу.

Якісну та кількісну оцінку хімічного стану поверхні модифікованих кремнеземів можна здійснити за їх ІЧ-спектрами (рис. 1).

Бачимо, що в результаті хемосорбції ТМЕС інтенсивність смуги вільних гідроксильних груп при 3752 см^{-1} зменшується. Одночасно у спектрі виникають

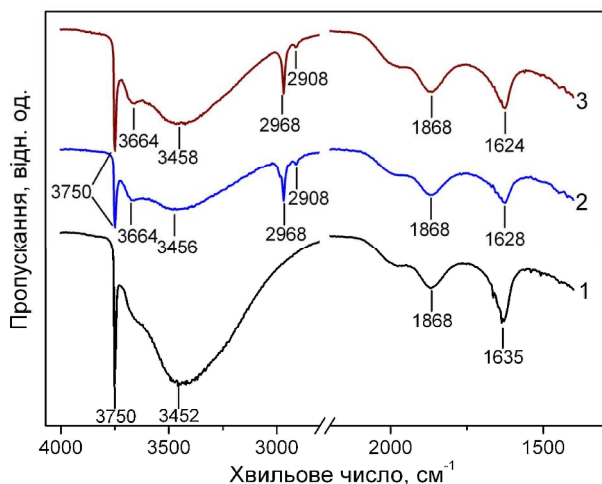


Рис. 1. ІЧ-спектри базового (1) та модифікованих кремнеземів із ступенем заміщення силанолів на ТМС-групи 30 % (2) і 50 % (3).

смуги 2968 та 2908 cm^{-1} , які належать відповідно асиметричним та симетричним коливанням С – Н зв'язку метильних груп [10]. По мірі зростання ступеня силілювання поверхні кремнезему відбувається перерозподіл інтенсивностей зазначених смуг без зміни їх частотних характеристик. Однак смуга з максимумом при 1635-1624 cm^{-1} , що належить деформаційним (ν_2) коливанням адсорбованих молекул води [11], із збільшенням кількості прищеплених ТМС-груп зміщуються в напрямку коротких хвиль. Це однозначно вказує на зростання поляризуючої дії поверхні SiO_2 на адсорбовані молекули води. При заміщенні до 50 % силанолів поверхні SiO_2 на ТМС-групи високодисперсний кремнезем зберігає свою гідрофільність.

За даними табл. 1 заміна 50 % силанолів поверхні SiO_2 на ТМС-групи знижує коефіцієнт гідрофільності модифікованого продукту з 2,0 до 1,4. Екстраполюючи графічну залежність $\beta = f(\theta)$ до величини $\beta = 1$, знаходимо, що повна незмочуваність поверхні SiO_2 водою буде досягатися при $\sim 80\%$ заміщенні силанолів на ТМС-групи.

Важливою характеристикою дисперсних систем є їх в'язкість. За визначенням в'язкість – це внутрішнє тертя між шарами рідини, які рухаються один по відношенню до другого [6]. Згідно Ньютону, сила внутрішнього тертя, яка рівна за величиною, але протилежна за напрямом прикладеній зовні силі, пропорційна площі шару S , на яку діє ця сила, і градієнту швидкості руху du/dx між шарами:

$$F = \eta S du/dx, \quad (4)$$

де η – коефіцієнт в'язкості (або в'язкість).

Структуровані дисперсії кремнезему не підпорядковуються законам Ньютона. В'язкість їх не є сталою і залежить від напруги зсуву [12].

На рис. 2-4 приведені залежності ефективної в'язкості суспензій дослідних зразків кремнезему від градієнта швидкості зсуву $\eta = f(\dot{\gamma})$ та від тривалості її вимірювання $\eta = f(t)$ ($\dot{\gamma} = 1312 \text{ c}^{-1}$).

За гістерезисом гілки графічної залежності ефективної в'язкості суспензії в режимі збільшення градієнта швидкості зсуву та гілки залежності ефективної в'язкості, отриманої в режимі зменшення градієнта швидкості зсуву, можна оцінювати тиксотропні властивості дисперсій.

Наведені в табл. 2 значення рівноважної ефективної в'язкості суспензій базового кремнезему ПК-300 та органокремнеземів ПК-30 ТМС і ПК-50 ТМС при $\dot{\gamma} = 1312 \text{ c}^{-1}$ засвідчують, що їх в'язкість за різних концентрацій дисперсної фази зростає в ряду $\text{ПК-300} < \text{ПК-28 ТМС} < \text{ПК-47 ТМС}$.

Така поведінка прослідковується в дисперсіях, одержаних як механічним перемішуванням, так і з використанням ультразвукового поля. Суспензії із вмістом 7,5 % органокремнезему при максимальному градієнті швидкості зсуву демонструють у 1,2 ÷ 1,4 рази вищу рівноважну в'язкість у порівнянні із суспензією базового кремнезему.

Значення початкової в'язкості 7,5 % суспензій базового та модифікованих кремнеземів при $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ c}^{-1}$ (табл. 3) несуттєво зменшується при збільшенні ступеня заміщення силанолів на ТМС-групи.

Суспензії дослідних зразків SiO_2 , одержані з використанням ультразвукового поля, за реологічними властивостями відрізняються від суспензій, одержаних механічним змішуванням компонентів. Зокрема, після озвучення суспензії, що містить 7,5 % базового кремнезему, її початкова в'язкість зменшується з 1570 до 2,2 мПа·с (табл. 3). Однак зовсім інший вплив має ультразвукове поле на суспензії модифікованих кремнеземів. Дія ультразвуку не приводить до зниження початкової в'язкості суспензії з аналогічним вмістом органокремнезему ПК-50 ТМС (рис. 4, б). Причому при максимальному градієнті швидкості зсуву ($\dot{\gamma} = 1312 \text{ c}^{-1}$) її в'язкість становить 27,2 мПа·с. За даних умов в'язкість суспензії базового кремнезему рівна 2,8 мПа·с. При зменшенні градієнта швидкості зсуву від 1312 до $0,1 \text{ c}^{-1}$ коагуляційна структура озвученої суспензії відновлюється на 100 % (рис. 4, б), а суспензія базового кремнезему таку здатність незворотно втрачає (рис. 2, б).

Таблиця 1

Теплоти змочування дослідних зразків базового та модифікованих кремнеземів водою і деканом та значення їх коефіцієнта гідрофільності

Зразок	Питома поверхня S_n , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Ступінь заміщення силанолів на ТМС-групи	Теплота змочування		Теплота змочування		β
			Q_w		Q_d		
			$\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	$\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	
ПК-300	302	0	48	0,16	22	0,073	2,0
ПК-30 ТМС	302	30	39	0,13	24,5	0,081	1,6
ПК-50 ТМС	302	50	33	0,11	24	0,079	1,4

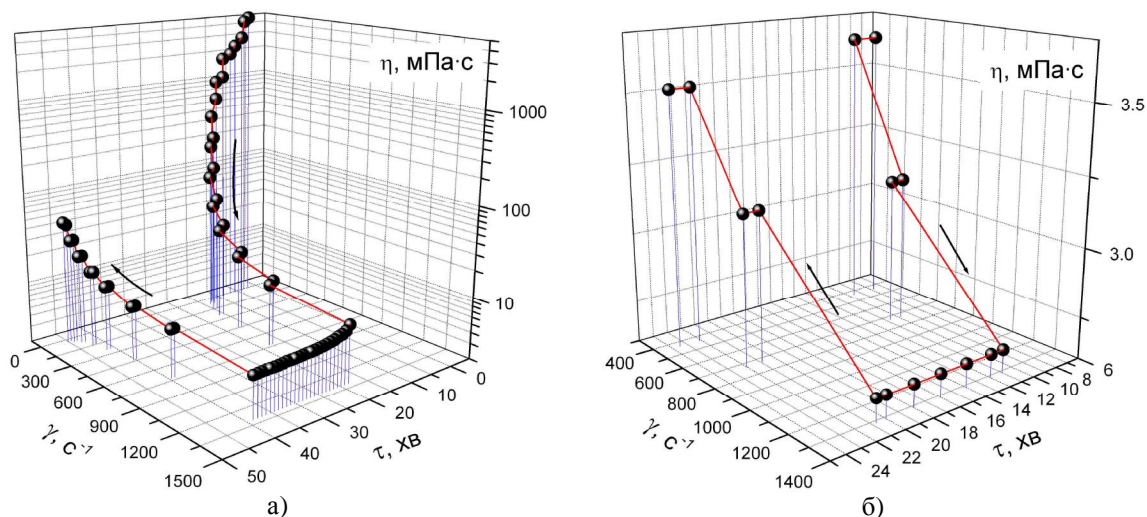


Рис. 2. Реограми 7,5 % суспензій базового кремнезему ПК-300, одержаних механічним змішуванням (а) та з використанням ультразвукового поля (б).

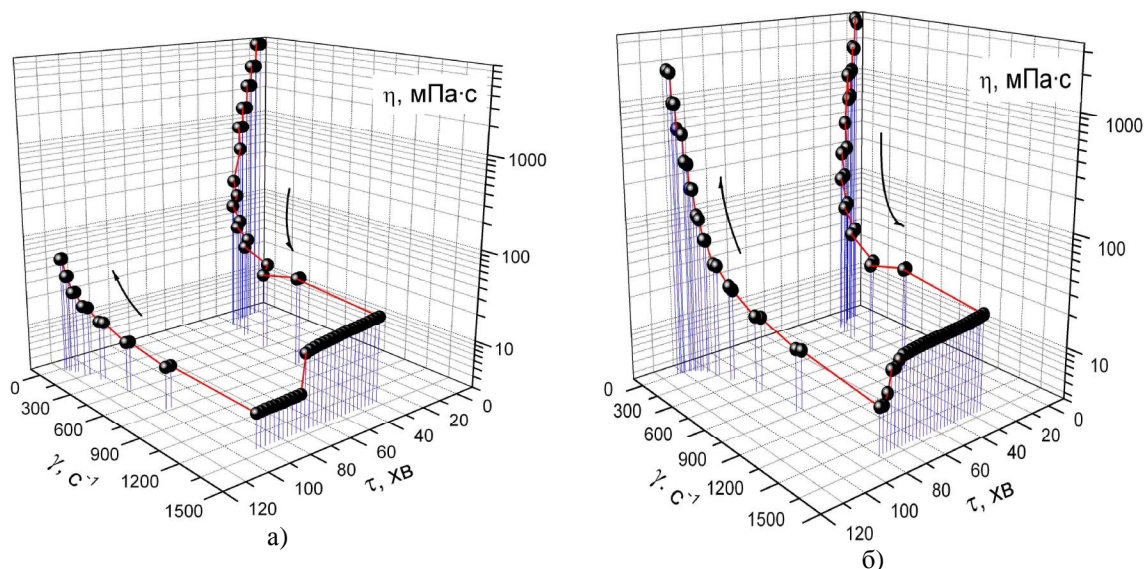


Рис. 3. Реограми 7,5 % суспензій базового кремнезему ПК-30 ТМС, одержаних механічним змішуванням (а) та з використанням ультразвукового поля (б).

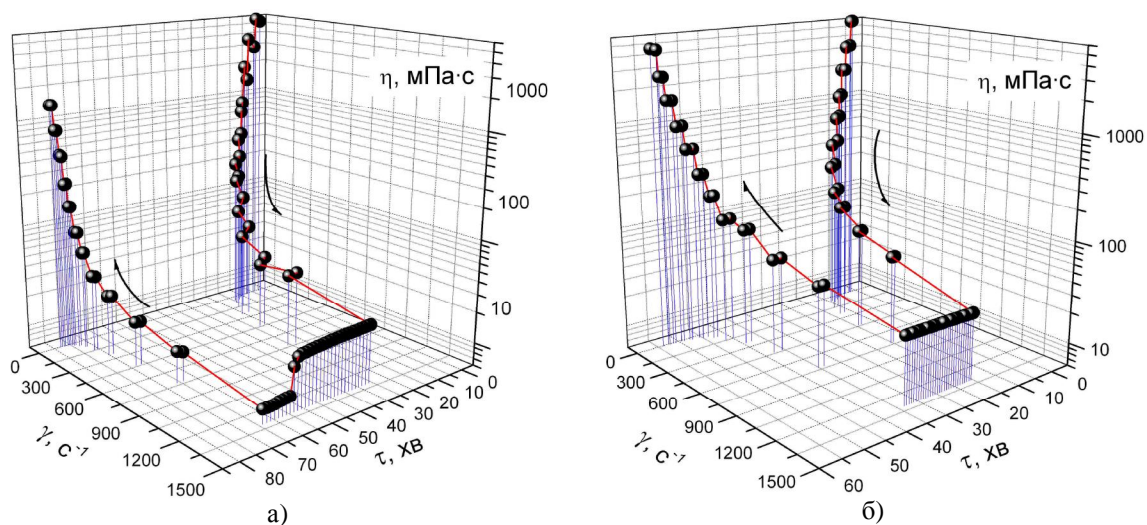


Рис. 4. Реограми 7,5 % суспензій базового кремнезему ПК-50 ТМС, одержаних механічним змішуванням (а) та з використанням ультразвукового поля (б).

Таблиця 2

Рівноважна ефективна в'язкість суспензій дослідних зразків SiO₂ при максимальному градієнті швидкості зсуву 1312 с⁻¹

Спосіб одержання суспензії	Масовий вміст SiO ₂ у суспензії (%) та її рівноважна в'язкість (мПа·с)					
	ПК-300		ПК-30 ТМС		ПК-50 ТМС	
	5	7,5	5	7,5	5	7,5
Механічне змішування	3,7	5,9	4,0	7,2	5,3	8,2
Накладання ультразвукового поля	1,8	2,8	3,8	8,7	5,3	27,2

Таблиця 3

Початкова в'язкість суспензій базового кремнезему та органокремнеземів

Спосіб одержання суспензії	Масовий вміст SiO ₂ у суспензії (%) та її рівноважна в'язкість (мПа·с)					
	ПК-300		ПК-30 ТМС		ПК-50 ТМС	
	5	7,5	5	7,5	5	7,5
Механічне змішування	170	1570	103	1550	24	1440
Накладання ультразвукового поля	1,8	2,2	48	1190	18	1440

Спостереження за зміною консистентного стану суспензій дослідних зразків SiO₂ при їх тривалому зберіганні виявили, що рідка суспензія, яка містить 7,5 % кремнезему ПК-300, за 10 діб перетворюється в твердий гель. За цей же час рідка суспензія з аналогічним вмістом органокремнезему ПК-50 ТМС набуває стану м'якої пасти (табл. 4). Одержані механічним способом суспензії з 5 % вмістом базового чи модифікованого кремнезему при зберіганні розшаровуються внаслідок седиментації дисперсної фази, тоді як озвучені суспензії залишаються стабільними і частинки в них не виявляють схильності до коагулювання та седиментації.

Нові властивості модифікованого кремнезему обумовлені саме прищепленими ТМС-групами. Вивчаючи будову низки кластерів, що моделюють найхарактерніші ділянки поверхні гідроксильованого, повністю триметилсилільованого кремнеземів, а також поверхні із змінною кількістю гідроксильованих та ТМС-груп, напівемпіричним методом квантової хімії [7, 8], ми з'ясували, що на початкових етапах силільовання поверхні її гідрофільність

зростає. На це вказує утворення області негативних значень ЕСП, локалізованої в околі атомів кремнію прищепленої ТМС-групи [7]. Однак збільшення кількості ТМС-груп у кластері приводить до зменшення розмірів області негативних значень потенціалу і появи максимуму позитивного потенціалу, локалізованого в околі гідроксильованого атома кремнію, що характерно також для повністю триметилсилільованої поверхні SiO₂ [13].

У розподілі ЕСП на поверхні гідроксильованого кластера Si₂₄O₅₆(OH)₁₂(Si^{*})₂₄, де Si^{*} – псевдоатоми кремнію, що компенсують відсутність об'ємної фази (рис. 5), можна виявити, що поблизу атомів кремнію локалізовані ділянки з позитивним ЕСП 100-400 кДж·моль⁻¹, а в околі силанольних груп містяться ділянки з негативним потенціалом 10-65 кДж·моль⁻¹. Однак вже в кластері, що містить одну ТМС-групу (рис. 6), деякі ділянки з позитивним ЕСП зникають, а при цьому виникають ділянки з негативним потенціалом величиною 60 та 113 кДж·моль⁻¹. Очевидно, що у випадку домінування на поверхні органокремнезему ділянок з негативним ЕСП

Таблиця 4

Властивості суспензій базового кремнезему та органокремнеземів після 10 діб зберігання

Властивості суспензії після 10 діб зберігання	масовий вміст SiO ₂ у суспензії (%) та спосіб її одержання					
	ПК-300		ПК-30 ТМС		ПК-50 ТМС	
	5	7,5	5	7,5	5	7,5
Механічне змішування						
Консистентний склад	рідина	твердий гель	рідина	пластична маса	рідина	пластична маса
Схильність до розшарування	осад 86 об. %	не розшар.	осад 77 об. %	не розшар.	осад 74 об. %	не розшар.
Накладання ультразвукового поля						
Консистентний склад	рідина	твердий гель	рідина	пластична маса	рідина	пластична маса
Схильність до розшарування	не розшар.	не розшар.	не розшар.	не розшар.	не розшар.	не розшар.

міжчастинкова кулонівська взаємодія в суспензії зменшується, а по відношенню до полярних молекул води зі сторони поверхні виникає далеко діюче силоне поле, яке забезпечує їх зв'язування. Домінування позитивного потенціалу настає при $\theta \approx 80\%$, коли поверхня стає гідрофобною. Частинки такого органокремнезему не змочуються водою, однак позитивний потенціал змушує їх прилипати і рівномірно розподілятися на поверхні води. Дане явище використали автори [14] для одержання порошкової форми води, яку ще називають "сухою водою".

Утрату в'язкості суспензій базового кремнезему після дії ультразвукового поля ми пов'язуємо з руйнуванням фрактальної структури частинок SiO_2 . Приведені на рис. 7 зображення частинок пірогенного кремнезему засвідчують, що вони мають вигляд мережива, сформованого з двомірних ланцюжкових та розгалужених трьохмірних фрактальних структур. Такий морфологічний стан частинок кремнезему обумовлений швидким перебігом структуроутворюючих процесів під час їх газофазного синтезу [15, 16]. Утворені в полум'ї дуже дрібні сферичні частинки діаметром 7-12 нм намагаються зменшити свою вільну поверхневу енергію. У цьому їм сприяє турбулентність реакційного середовища, яка посилює дифузійні процеси й обумовлює коагуляцію первинних частинок, та

висока температура, що приводить до їх спікання (рис. 7). Відсутність дифракційних рефлексів на електроннограмі, приведений в нижньому лівому куті рис. 7, а, вказує на аморфний стан матеріалу. Характерно, що утворення лінійних (нитковидних) фрагментів структури відбувається за участю дрібномасштабних вихорів типу "торнадо", а їх розгалужена форма виникає в момент їх трансформації у вихори меншого масштабу [15]. Можна не сумніватися, що в результаті інтенсивного перемішування суспензій, а особливо при кавітаційних процесах внаслідок дії ультразвукового поля, відбувається руйнування структури частинок і, як наслідок, втрачається їх загущуюча здатність.

Утворення твердого гелю при зберіганні суспензії кремнезему ПК-300 засвідчує перехід системи із вільнодисперсного стану (золю) у зв'язанодисперсний (гель). Фрактальна будова частинок SiO_2 полегшує утворення коагуляційних структур, оскільки на кінцях анізотричних частинок (голки, нитки) менш гідратовані і не захищені від злипання. Негативний ЕСП на поверхні органокремнеземів захищає частинки в суспензії від злипання, тому вони утворюють менш міцні коагуляційно-тиксотропні структури за рахунок сил, що відповідають далекому потенціальному мінімуму на залежності сумарної енергії взаємодії частинок від відстані між ними.

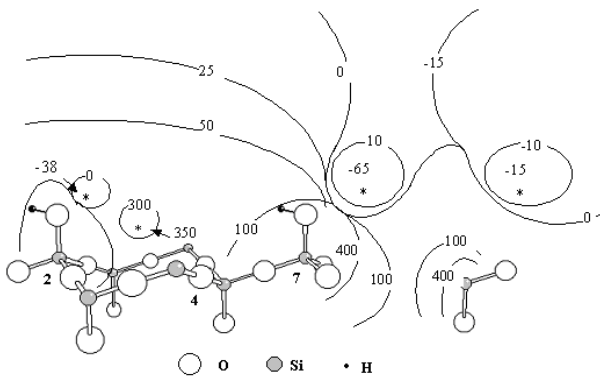


Рис. 5. Профілі ЕСП (в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) кластеру, що моделює гідроксильовану поверхню кремнезему [7].

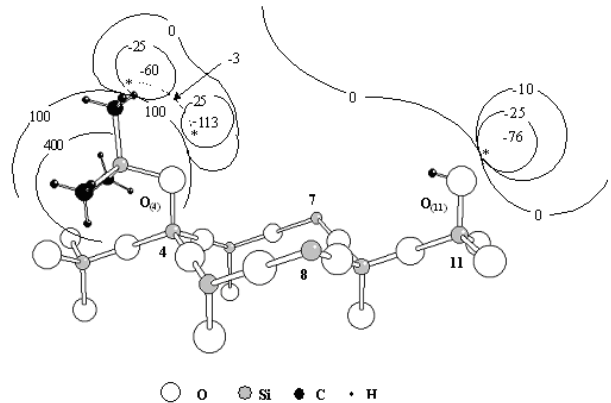
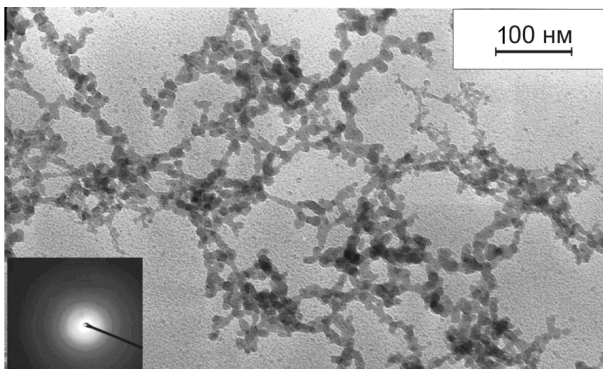
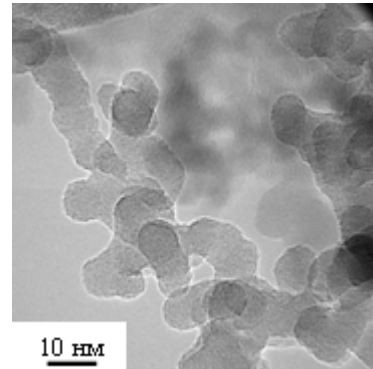


Рис. 6. Профілі ЕСП (в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) кластеру, що містить гідроксильну та триметилсилільну групи [7].



а)



б)

Рис. 7. Зображення частинок пірогенного кремнезему з питомою поверхнею $302 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ (у нижньому лівому куті зображення (а) приведена електроннограма матеріалу).

Висновки

Проведені дослідження дозволили з'ясувати, що заміщення 50 % силанолів поверхні пірогенного SiO₂ на (CH₃)₃Si-групи супроводжується зменшенням коефіцієнта гідрофільності високодисперсного кремнезему з 2,0 до 1,4. Прищеплені групи різко змінюють розподіл ЕСП на поверхні модифікованого продукту, в результаті чого в околі атомів Si ТМС-груп утворюються ділянки з негативним потенціалом.

Суспензії із 7,5 мас. % вмістом органокремнезему при максимальному градієнті швидкості зсуву демонструють у 1,2 ÷ 1,4 рази вищу рівноважну в'язкість у порівнянні із суспензією базового кремнезему. Дія ультразвукового поля на суспензію немодифікованого кремнезему проводить до зменшення її початкової в'язкості з 1570 до 2,2 мПа·с. Така поведінка суспензії пов'язана з руйнуванням фрактальної структури частинок SiO₂. Водночас руйнування структури частинок модифікованого кремнезему не впливає на його загущуючу здатність. В'язкість суспензії після дії ультразвуку не змінюється і становить 1440 мПа·с.

При зменшенні градієнта швидкості зсуву від 1312 до 0,1 с⁻¹ порушена коагуляційна структура озвученої суспензії органокремнезему відновлюється на 100 %, а суспензія базового кремнезему таку

здатність незворотно втрачає.

Нові реологічні властивості модифікованого кремнезему обумовлені домінуванням на його поверхні ділянок з негативним ЕСП. Саме негативний потенціал поверхні знижує міжчастинкову взаємодію суспензії та водночас збільшує взаємодію поверхні з молекулами водного середовища.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Безрука Н.А. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії;

Воронін Є.П. – кандидат хімічних наук, завідувач лабораторії модифікування поверхні дисперсних оксидів;

Гончарук О.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Огенко В.М. – доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник.

- [1] Р. Айлер, Химия кремнезема (Мир, Москва, 1982).
- [2] А. А. Чуйко, Химия поверхности кремнезема (УкрИНТЭИ, Киев, 2001).
- [3] В. А. Тертых, А. А. Белякова, Химические реакции с участием поверхности кремнезема (Наукова думка, Киев, 1991).
- [4] Н. Н. Круглицкий, В. Я. Круглицкая, Дисперсные структуры в органических и кремний органический средах (Наукова думка, Киев, 1981).
- [5] Ю. Г. Фролов, Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы (Химия, Москва, 1988).
- [6] В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін., Фізична і колоїдна хімія (Прапор, Харків, 1999).
- [7] І. Ф. Миронюк, В. В. Лобанов, В. М. Огенко, Фізика і хімія твердого тіла 1 (2), 177 (2000).
- [8] І. Ф. Миронюк, В. В. Лобанов, В. М. Огенко, Український хімічний журнал 66 (12), 91 (2000).
- [9] Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия (Изд-во иностранной литературы, Москва, 1963).
- [10] А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика (Мир, Москва, 1976).
- [11] В. М. Гунько, В. В. Туров, П. П. Горбик, Вода на межфазной границе (Наукова думка, Киев, 2009).
- [12] С. В. Паховчишин, В. М. Огенко, А. П. Шиманський, І. Ф. Миронюк, В. Ф. Грищенко, Доповіді НАН України 9, 140 (2000).
- [13] І. Ф. Миронюк, В. В. Лобанов, В. М. Огенко, Теор. и эксперим. химия 36 (5), 291 (2000).
- [14] Barry D. Allan, Dry water. US Pat. Applic. 1977/4008170 A.
- [15] І. Ф. Миронюк, Б. М. Яремчук, Т. В. Гергель, В. І. Мандзюк, Фізика і хімія твердого тіла 7 (4), 731 (2006).
- [16] І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин, Р. Р. Якубовський, В. О. Коцюбинський, Фізика і хімія твердого тіла 11 (2), 409 (2010).

I.F. Myronyuk¹, V.I. Mandzyuk¹, N.A. Bezruka¹, Ye.P. Voronin², O.V. Goncharuk²,
V.M. Ogenko³

The Rheological Properties of Organosilica Suspensions with Different Ratio of Silanol and Trimethylsilyl Groups

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, myrif@rambler.ru

²Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

³V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, 32-34 Acad. Palladina Ave., Kyiv, 03680, Ukraine

The rheological properties of water organosilica suspensions with different ratio of silanol and trimethylsilyl groups are investigated in the article. It is set that substitution of 50 % silanols on fumed silica surface for (CH₃)₃Si-groups is results in decrease of hydrophilicity coefficient of superfine silica from 2,0 to 1,4. The grafted groups change substantially the electrostatic potential distribution on SiO₂ surface. The areas with negative potential appear near Si atoms of grafted groups. Suspensions of modified silicas have higher equilibrium viscosity compared to that of base silica. Superfine particles do not lose a thickening power even at destruction of their fractal structure by the ultrasonic field. New rheological properties of modified silicas are conditioned by domination on its surface areas with negative electrostatic potential, which reduces the interparticle interaction in suspension and increases the interaction of the surface with molecules of aqueous medium.

Keywords: superfine silica, suspension, viscosity of dispersions, electrostatic potential, silanol groups.