

О.В. Гончарук, І.Я. Сулим

## ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУСПЕНЗІЙ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІДИМЕТИЛСИЛОКСАНОМ, У ВАЗЕЛІНОВІЙ ОЛІЇ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: irynasulym@ukr.net

У роботі проведено дослідження впливу модифікування поверхні пірогенного кремнезему ( $\text{SiO}_2$ ) полідиметилсилоксаном (ПДМС) на реологічні властивості його суспензій у вазеліновій олії. Методом рідкофазного адсорбційного модифікування кремнезему лінійним полідиметилсилоксаном ПДМС-1000 (молекулярна маса  $M_n \approx 7960$ , ступінь полімеризації  $st_{\text{пол}} = 105$ ) було синтезовано серію композитів з вмістом полімера від 5 до 40 мас. %. Показано, що структурні і морфологічні характеристики композитів  $\text{SiO}_2$ /ПДМС значно відрізняються від таких для вихідного кремнезему і залежать від концентрації ПДМС. Зокрема, питома поверхня композитів, визначена методом низькотемпературної десорбції аргону, обернено корелює з вмістом полімера. Морфологія композитів  $\text{SiO}_2$ /ПДМС та агрегація первинних частинок високодисперсного кремнезему значно залежить від їх модифікації при рідкофазній адсорбції: за даними АСМ, вихідному пірогенному  $\text{SiO}_2$  притаманний більш широкий розподіл агрегатів за розміром, ніж в отриманих полімерних композитах. Суспензії з концентрацією твердої фази ( $\text{SiO}_2$ /ПДМС) 5 мас. % в ліофільному дисперсійному середовищі (вазеліновій олії) демонструють типову тиксотропну поведінку з характерною петлею гістерезису на реограмі, яка відповідає руйнуванню структури суспензії при збільшенні швидкості зсуву та частковому її відновленню при зворотному зменшенні швидкості зсуву. Загальні величини ефективної в'язкості, отримані при високих градієнтах швидкості зсуву, що відповідають максимально зруйнованій структурі суспензії, і значення ефективної в'язкості, що відповідають частковому відновленню структури в режимі зменшення градієнта швидкості зсуву, зменшуються зі збільшенням вмісту полімера в досліджуваних композитах. Однак було виявлено, що початкові значення ефективної в'язкості для досліджуваних суспензій з практично незруйнованою структурою (при низьких градієнтах швидкості зсуву) вищі для дисперсій композитів  $\text{SiO}_2$ /ПДМС з невисокою концентрацією ПДМС (10–20 мас. %) порівняно з аналогічними суспензіями вихідного кремнезему. Показано кореляцію між ефективною в'язкістю суспензій і питоною поверхнею композитів.

**Ключові слова:** пірогенний кремнезем, полідиметилсилоксан, полімерні наноккомпозити, адсорбційне модифікування, атомно-силова мікроскопія, реологічні властивості

### ВСТУП

Пірогенний кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) має широке застосування як загущувач різноманітних дисперсійних середовищ – від лікарських водних суспензій до гідрофобних мастил або емульсій [1–3]. Завдяки нанорозміру первинних частинок (для А-300 від 5 до 20 нм) та амфіфільній структурі поверхні, яка містить гідрофільні гідроксильні групи та гідрофобні силоксанові містки, пірогенний кремнезем добре змочується як гідрофільними рідинами, так і гідрофобними [2, 4], проте особливості структуроутворення суспензій в першому та другому випадку різняться. У водних суспензіях пірогенний кремнезем утворює коагуляційні структури

внаслідок формування водневих зв'язків між первинними частинками через прошарки води, які здатні легко руйнуватись при механічному впливі та відновлюватись за його відсутності, що надає тиксотропних властивостей таким системам [5]. В гідрофобному ж середовищі природа міжчастинкових контактів в суспензії інша, оскільки утворення водневих зв'язків через прошарки гідрофобного середовища неможливе [6]. Наявність або відсутність гідрофільних гідроксильних груп на поверхні кремнезему може впливати на міжчастинкову взаємодію в гідрофобному середовищі. Модифікування поверхні вихідного кремнезему гідрофобними групами [7, 8] або

полімерами [9, 10] змінює природу поверхні, на якій зменшується концентрація гідрофільних груп або вони повністю відсутні. Більш того, модифікування впливає на морфологічні особливості загущувача – внаслідок адсорбційного модифікування полімерами ймовірно утворення агрегатів первинних частинок кремнезему, зв'язаних макромолекулами, структура і властивості яких суттєво відрізняються від агрегатів вихідного кремнезему [10]. В залежності від застосування модифікованих кремнеземів в різних дисперсійних середовищах, їх тиксотропні властивості можуть бути як бажані, так і небажані. Композити на основі кремнезему та полідиметилсилоксану (ПДМС) є часто досліджуваними при вивченні армування та нелінійних механізмів реології [11, 12]. Структура таких композитів характеризується сильними взаємодіями між наночастинками кремнезему та макромолекулами полімера, які обумовлені переважно множинними водневими зв'язками між поверхневими гідроксильними групами  $\text{SiO}_2$  та атомами кисню ПДМС ланцюга [11–13]. На армуючі або загущуючі властивості сильно впливає дисперсність наповнювача та його агломерація в досліджуваному дисперсійному середовищі [14]. Тому прогнозування впливу структури нанокompозиту на основі пірогенного кремнезему та полідиметилсилоксану на реологічні властивості неводних дисперсій є корисним як з наукової, так і практичної точки зору.

Мета даної роботи полягала в дослідженні впливу модифікування поверхні кремнезему гідрофобним полімером ПДМС на загущуючі властивості по відношенню до такого ліофільного дисперсійного середовища як вазелінова олія.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали.** Для приготування суспензій використовували фармацевтичну вазелінову олію (ВАТ Хімфармзавод «Червона зірка», Харків). Полідиметилсилоксан марки ПДМС-1000 («Кремнійполімер», Запоріжжя, Україна, молекулярна маса  $M_m \approx 7960$ , ступінь полімеризації  $ст_{пол} = 105$ ) використовувався для адсорбційного модифікування пірогенного кремнезему марки А-300 з величиною питомої поверхні

245 м<sup>2</sup>/г. Суспензії вихідного та модифікованого кремнеземів готували механічним перемішуванням наважки зразків у визначеному об'ємі вазелінової олії.

**Синтез нанокompозитів.** Перед адсорбцією ПДМС-1000 оксидні зразки висушували при 383 К протягом 1 год і потім додавали розраховану кількість розчину ПДМС-1000 в гексані, після чого суспензію перемішували. Суспензію сушили при кімнатній температурі 24 год і потім при 353 К протягом 3 год у сушильній шафі. Після видалення розчинника кількість адсорбованого полімера складала 5, 10, 15, 20 та 40 % від загальної маси зразка.

**ІЧ-спектроскопія.** ІЧ-спектри висушених зразків у діапазоні 4000–400 см<sup>-1</sup> реєстрували з використанням спектрометра ThermoNicolet FTIR з дифузним відбиттям та спектрометра Specord M-80 (Carl Zeiss) у режимі пропускання (зразок: КВг = 1:9). Для кількісного аналізу деякі смуги ІЧ-спектру були нормалізовані з використанням інтенсивності обертона Si-O при 1865 см<sup>-1</sup> як внутрішнього стандарту.

**АСМ.** Морфологію синтезованих композитів вивчали за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ, NanoScope III, Digital Instruments, США, з вимірюванням АСМ в режимі техніки торкання).

**Низькотемпературна десорбція аргону.** Питому площу поверхні зразків вимірювали хроматографічним методом низькотемпературної десорбції аргону [15]. Суть методу полягає в тому, що експериментальні зразки аналізують в однакових умовах зі стандартним зразком з відомою і стабільною протягом тривалого часу питомою поверхнею. Як стандарт використовувався кремнезем (силохром С-80) з питомою поверхнею  $S_0^e = 80$  м<sup>2</sup>/г. Значення питомої поверхні експериментального зразка можна розрахувати за формулою:

$$S_{Ar} = \frac{S \cdot S_0^e \cdot q^e}{S^e \cdot q}, \quad (1)$$

де  $S_{Ar}$  – питома поверхня зразка, м<sup>2</sup>/г;  $S$  і  $S^e$  – площа піку десорбції досліджуваного зразка і стандарт відповідно (хроматографічні дані);  $q$  і  $q^e$  – маса зразка і стандарт відповідно, г. Прийнятна похибка вимірювання склала 10 %. В експерименті використовували

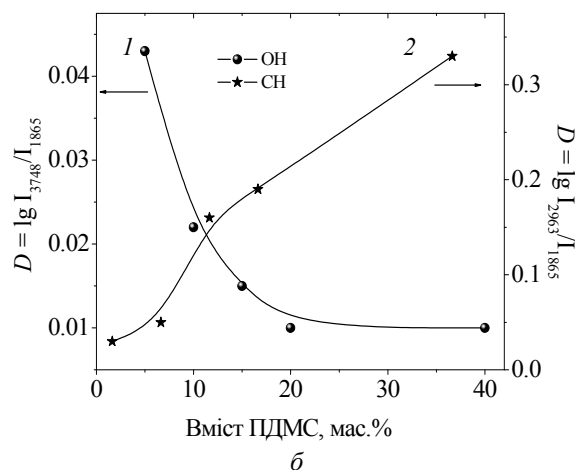
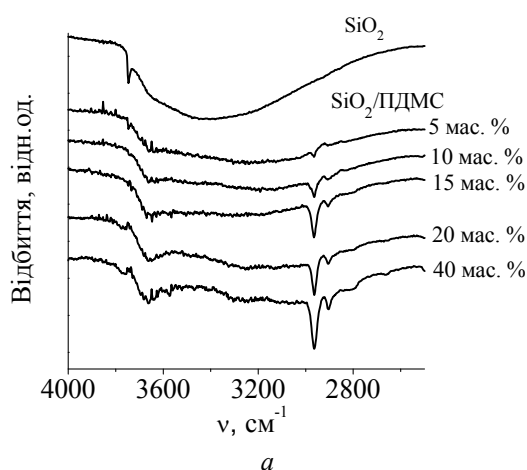
газову суміш 5 об. %  $\text{Ar}$  (газовий адсорбат) і 95 об. %  $\text{He}$  (газ-носії).

**Реологічні властивості.** Реологічні властивості суспензій пірогенного кремнезему, модифікованого ПДМС-1000, досліджували за допомогою ротаційного віскозиметра Rheotest 2.1 з використанням циліндричної системи S/N в діапазоні швидкостей зсуву від 9 до  $1312.2 \text{ c}^{-1}$ . Реограми реєстрували за допомогою блоку аналогово-цифрового перетворювача, приєднаного до комп'ютера. Реологічні дослідження проводили при температурі  $295 \text{ K}$  для суспензій у вазеліновій олії з концентрацією кремнезему 5 мас. %. Концентрація 5 мас. % не перевищує критичну концентрацію структуроутворення, водночас є достатньою для виявлення впливу твердої фази на властивості дисперсій.

#### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

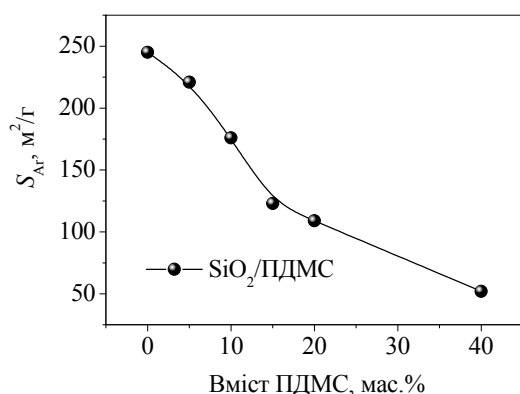
**ІЧ-спектральні дослідження.** Метод ІЧ-спектроскопії дозволяє визначити ступінь збурення поверхневих силанольних груп кремнезему при утворенні адсорбційних комплексів з високомолекулярними сполуками. На рис. 1 а наведено ІЧ-спектри вихідного та модифікованого ПДМС різної концентрації кремнеземів. Бачимо, що при збільшенні кількості адсорбованого полімера в ІЧ-спектрах нанокompatивів  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання при  $3748 \text{ cm}^{-1}$  яка відповідає коливанням  $\text{O-H}$  зв'язків

поверхневих гідроксильних груп кремнезему. Одночасно у спектрі збільшується інтенсивність смуг поглинання при  $2963$  та  $2907 \text{ cm}^{-1}$ , які належать відповідно асиметричним та симетричним коливанням  $\text{C-H}$  зв'язку метильних груп (рис. 1). Даний факт свідчить про розподіл адсорбованого полімеру по поверхні кремнезему і його взаємодію з поверхневими гідроксильними групами. Контроль перебігу процесу адсорбції здійснювався за зміною оптичної густини  $D$  смуг поглинання валентних коливань зв'язків  $\text{O-H}$  ( $3748 \text{ cm}^{-1}$ ) та  $\text{C-H}$  ( $2963 \text{ cm}^{-1}$ ) в залежності від вмісту полімеру та нормованих до смуги  $1865 \text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає  $\text{Si-O}$  коливанням, та корелює з загальним вмістом кремнезему в композитах (рис. 1 б). Враховуючи механізм фізичного адсорбційного модифікування, при якому полімер взаємодіє з поверхневими активними групами адсорбату тільки частиною функціоналів, утворюючи петлі та хвости в структурі поверхневого адсорбційного шару, можна побачити, що величина  $I_{3748}$  різко зменшується вже при невеликому вмісті полімера, що свідчить про відносно плоску структуру поверхневого шару, а при 15–40 мас. % ПДМС практично залишається постійною, що вказує на зміну будови поверхневого шару зі збільшенням частки хвостів та петель. В той же час  $I_{2963}$  монотонно збільшується зі збільшенням концентрації полімера в зразках (рис. 1 б).



**Рис. 1.** ІЧ-спектри вихідного і модифікованого ПДМС кремнеземів (а) та залежність оптичної густини ( $D$ ) смуг поглинання валентних коливань груп  $\text{O-H}$  (1) і  $\text{C-H}$  (2) від вмісту полімера на поверхні  $\text{SiO}_2$  (б)

**Структурні властивості нанокомпозитів.** Питома поверхня композитів, визначена хроматографічним методом, антибатно корелює зі вмістом ПДМС в зразках (рис. 2). Таке зменшення питомої поверхні пов'язане зі зв'язуванням первинних частинок кремнезему в агрегати макромолекулами полімера, проте агрегація первинних частинок кремнезему в присутності ПДМС суттєво відрізняється від агрегації за відсутності ПДМС, що підтверджується даними АСМ (рис. 3).



**Рис. 2.** Залежність питомої поверхні нанокомпозитів SiO<sub>2</sub>/ПДМС від вмісту полімера

Візуально можна виявити, що адсорбція полідиметилсилоксану значною мірою впливає на морфологію нанокомпозитів і агрегування первинних частинок кремнезему: в композитах між частинками кремнезему в агрегатах є прошарки полімера і щільність упаковки первинних частинок кремнезему в агрегатах зменшується зі збільшенням концентрації ПДМС. Хоча відповідно зменшенню питомої поверхні розмір змішаних агрегатів SiO<sub>2</sub>/ПДМС зростає зі збільшенням вмісту полімера, проте структура їх відрізняється від структури агрегатів вихідного немодифікованого кремнезему.

Згідно гістограм за даними АСМ (рис. 4), вихідний кремнезем має більш широкий розподіл агрегатів за розміром, ніж в нанокомпозитах.

**Реологічні властивості.** Реологічні властивості дисперсної системи визначаються в'язкістю дисперсійного середовища, концентрацією твердої фази, міжчастинковою взаємодією та взаємодією

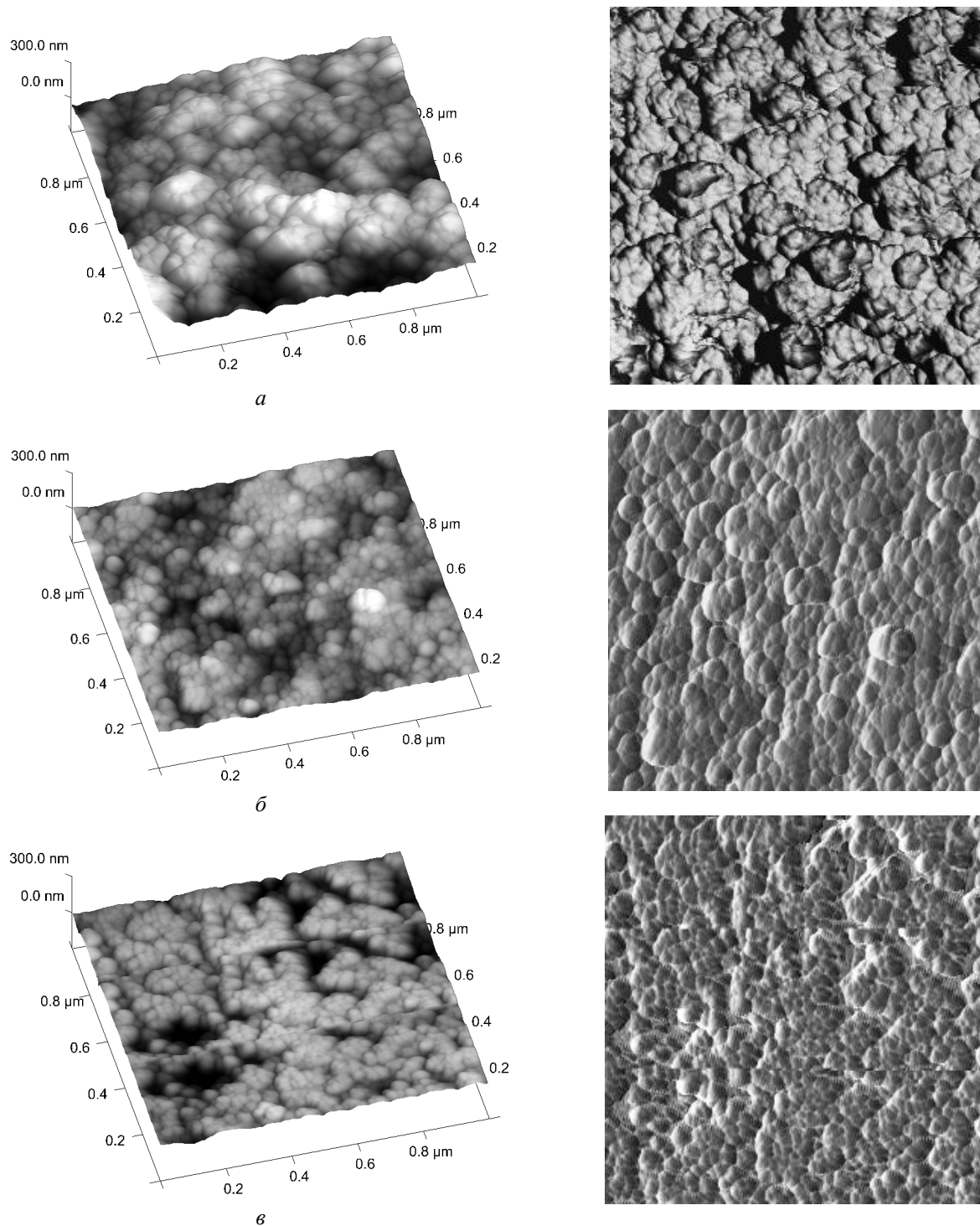
дисперсної фази з дисперсійним середовищем. Відомо, що водним дисперсіям пірогенного кремнезему притаманні виражені тиксотропні властивості за рахунок утворення сітки коагуляційних контактів між частинками кремнезему через прошарки дисперсійного середовища [6, 11]. При використанні вазелінової олії як дисперсійного середовища слід врахувати те, що її в'язкість вища за в'язкість води.

Визначена нами в'язкість вазелінової олії складала 35 мПа·с при швидкості зсуву 1312 с<sup>-1</sup>. При додаванні 5 мас. % вихідного пірогенного кремнезему марки А-300 в'язкість системи підвищилася до 146 мПа·с на початку вимірювання ( $\eta_1$ ) і 95 мПа·с для максимально зруйнованої структури ( $\eta_2$ ) при максимальній швидкості зсуву 1312 с<sup>-1</sup>, а система набула тиксотропних властивостей (рис. 5). З наведеної на рис. 5 а залежності динамічної в'язкості ( $\eta_{дин}$ ) 5 мас. % дисперсії вихідного пірогенного кремнезему у вазеліновій олії від швидкості зсуву в часі видно, що зі збільшенням швидкості зсуву спостерігається зменшення динамічної в'язкості, що пов'язано з руйнуванням міжчастинкових зв'язків. При витримці системи при максимальній швидкості зсуву (1312 с<sup>-1</sup>) динамічна в'язкість продовжує зменшуватись поки не встановлюється рівновага між процесами руйнування і відновлення міжчастинкових зв'язків при даній швидкості зсуву. При подальшому зниженні швидкості зсуву спостерігається зростання динамічної в'язкості системи за рахунок часткового відновлення зруйнованих міжчастинкових зв'язків. Така реологічна поведінка, яка характеризується зменшенням в'язкості внаслідок руйнування з оборотним збільшенням в'язкості за рахунок відновлення міжчастинкових зв'язків, є тиксотропною. Оскільки швидкість відновлення міжчастинкових зв'язків менша від швидкості їх руйнування, на реограмі утворюється петля гістерезису, за формою якої можна судити як про руйнування структури в залежності від швидкості зсуву, так і про її відновлення в заданих умовах (рис. 5 б).

Така ж тиксотропна поведінка спостерігається для суспензій у вазеліновій олії зразків кремнезему з модифікованою

ПДМС поверхню (рис. 6 а–в), проте загальні значення ефективної в'язкості ( $\eta_{\text{ef}}$ ) при високих градієнтах швидкості зсуву та ступінь відновлення структури в режимі

зменшення градієнта швидкості зсуву зменшуються зі збільшенням вмісту полімера в нанокompозитах (рис. 6, 7).



**Рис. 3.** АСМ зображення вихідного кремнезему (а) та нанокompозитів  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  з мінімальним (б, 5 мас. %) та максимальним (в, 40 мас. %) вмістом полімера

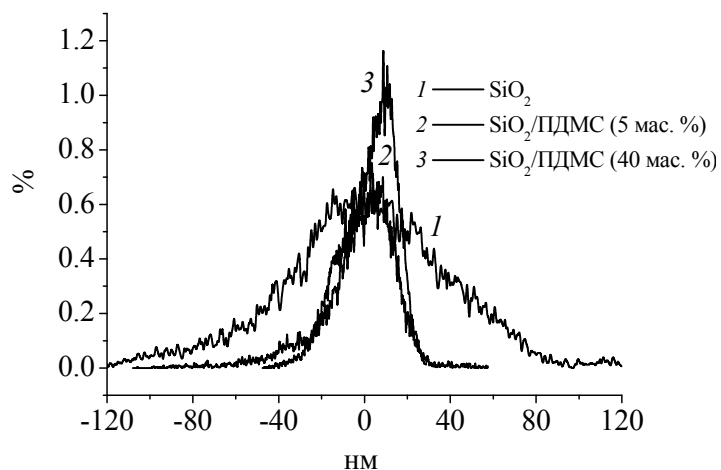


Рис. 4. Гістограма розподілу агрегатів кремнезему за розміром згідно даних АСМ для вихідного (1) та модифікованого ПДМС кремнеземів (2, 3)

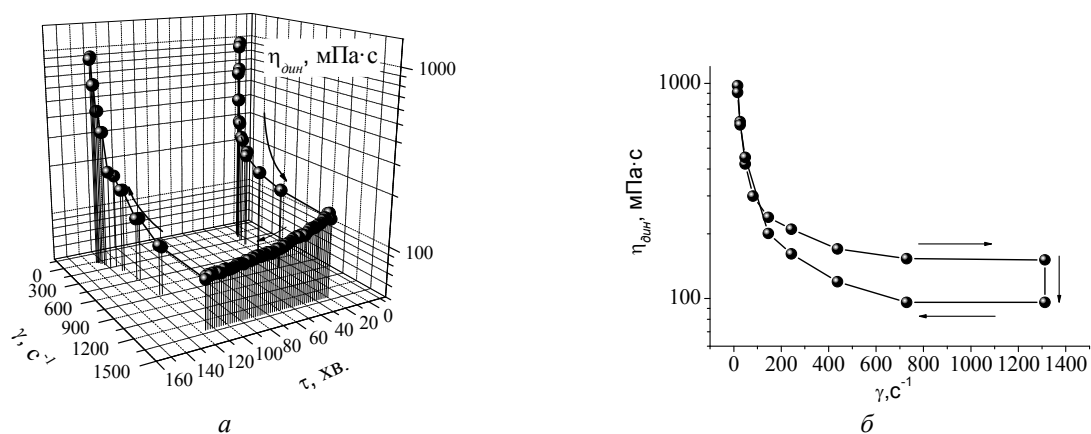


Рис. 5. Залежність динамічної в'язкості ( $\eta_{\text{дин}}$ , мПа·с) 5 мас. % дисперсії пірогенного кремнезему марки А-300 у вазеліновій олії: а – від швидкості зсуву ( $\gamma$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) в часі ( $\tau$ , хв), б – від швидкості зсуву ( $\gamma$ ,  $\text{с}^{-1}$ )

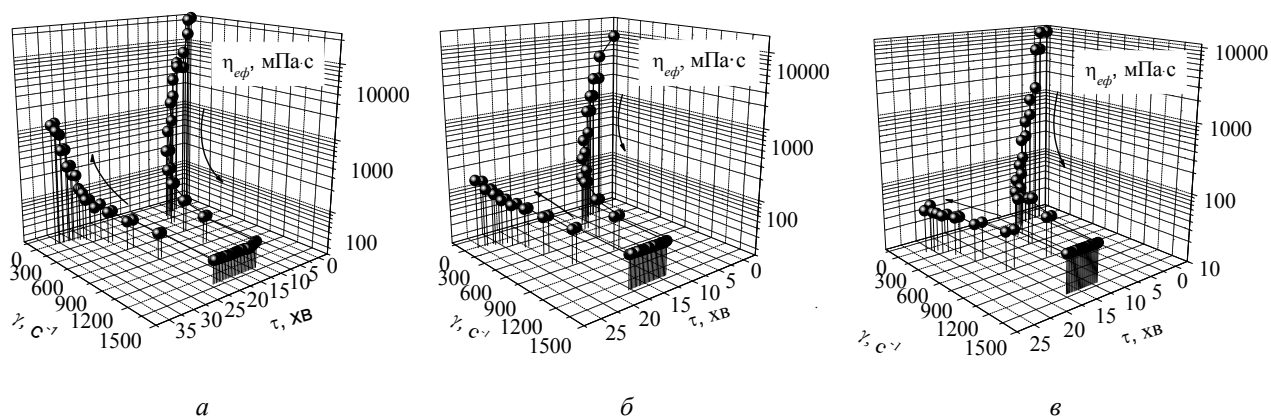
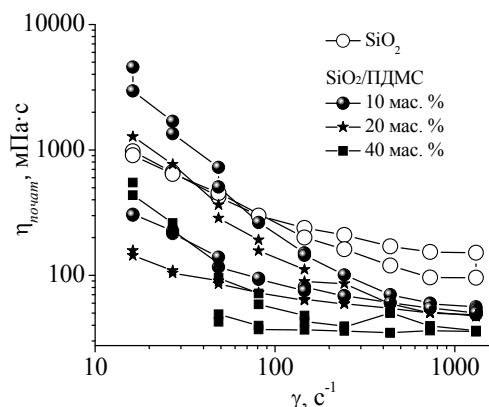


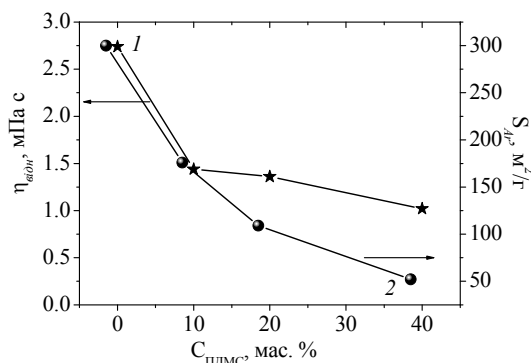
Рис. 6. Залежність ефективної в'язкості ( $\eta_{\text{еф}}$ , мПа·с) 5 мас. % дисперсії пірогенного кремнезему марки А-300, модифікованого полідиметилсилоксаном, у вазеліновій олії від швидкості зсуву ( $\gamma$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) в часі ( $\tau$ , хв): а – 10, б – 20 та в – 40 мас. % ПДМС

Початкові значення ефективної в'язкості при низьких градієнтах швидкості зсуву для суспензій зразків SiO<sub>2</sub>/ПДМС з концентрацією полімера 10 та 20 мас. % вищі за аналогічні для суспензії вихідного кремнезему (рис. 6, 7).



**Рис. 7.** Залежність ефективної в'язкості ( $\eta_{\text{еф}}$ , мПа·с) 5 мас. % дисперсії пірогенного кремнезему марки А-300, модифікованого ПДМС, у вазеліновій олії від швидкості зсуву ( $\gamma$ , с<sup>-1</sup>)

Слід зауважити, що загущуючі властивості кремнеземів, які зручніше за все характеризувати через значення відносної в'язкості ( $\eta_{\text{відн}}$ ), зменшуються зі збільшенням вмісту полідиметилсилоксану в композитах (таблиця), що, ймовірно за все, пов'язано не стільки зі зміною природи поверхні зразків, скільки з суттєвим зменшенням величини питомої поверхні зі збільшенням вмісту ПДМС (рис. 8).



**Рис. 8.** Залежність  $\eta_{\text{відн}}$  (1) та  $S_{Ar}$  (2) від вмісту ПДМС в нанокompозитах

**Таблиця.** Значення ефективної початкової та рівноважної в'язкості при максимальному градієнті швидкості зсуву 1312 с<sup>-1</sup> та відносної в'язкості для нанокompозитів SiO<sub>2</sub>/ПДМС з різним вмістом полімера

	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /ПДМС (10 мас. %)	SiO <sub>2</sub> /ПДМС (20 мас. %)	SiO <sub>2</sub> /ПДМС (40 мас. %)
$\eta_{\text{почат}}$ , мПа·с	145.56	56.11	48.37	36.28
$\eta_{\text{рівн}}$ , мПа·с	95.90	50.25	47.46	35.61
$\eta_{\text{відн}}$ , мПа·с	2.74	1.44	1.36	1.02

### ВИСНОВКИ

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать, що адсорбційне модифікування пірогенного кремнезему полідиметилсилоксаном впливає на реологічну поведінку його суспензій у вазеліновій олії. Встановлено, що ефективна в'язкість суспензій нанокompозитів у вазеліновій олії та їхні тиксотропні властивості зменшуються при модифікуванні кремнезему ПДМС більше ніж 20 мас. %, в той час як при низьких концентраціях

полімера (5–10 мас. %) спостерігається збільшення ефективної в'язкості суспензій при низьких градієнтах швидкості зсуву. Здійснено порівняльний аналіз ефективної в'язкості та питомої поверхні для нанокompозитів SiO<sub>2</sub>/ПДМС з різним вмістом полімера. Виявлено, що адсорбція полідиметилсилоксану значною мірою впливає на морфологію нанокompозитів і агрегування первинних частинок пірогенного кремнезему.

## Исследование реологических свойств суспензий пирогенного кремнезема, модифицированного полидиметилсилоксаном, в вазелиновом масле

Е.В. Гончарук, И.Я. Сулим

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, irynasulym@ukr.net

В работе проведено исследование влияния модифицирования поверхности пирогенного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) полидиметилсилоксаном (ПДМС) на реологические свойства его суспензий в вазелиновом масле. Методом жидкофазного адсорбционного модифицирования кремнезема линейным полидиметилсилоксаном ПДМС-1000 (молекулярная масса  $M_m \approx 7960$ , степень полимеризации  $st_{\text{пол}} = 105$ ) были синтезированы композиты с содержанием полимера от 5 до 40 масс. %. Показано, что структурные и морфологические характеристики композитов  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  значительно отличаются от таковых для исходного кремнезема и зависят от концентрации ПДМС. В частности, удельная поверхность композитов, определенная методом низкотемпературной десорбции аргона, обратно коррелирует с содержанием полимера. Морфология композитов  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  и агрегация первичных частиц высокодисперсного кремнезема значительно зависят от их модифицирования полимером: по данным АСМ исходному пирогенному  $\text{SiO}_2$  присуще более широкое распределение агрегатов по размеру, чем в полученных полимерных композитах. Суспензии с концентрацией твердой фазы ( $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$ ) 5 масс. % в лиофильной дисперсионной среде (вазелиновом масле) демонстрируют типичное тиксотропное поведение с характерной петлей гистерезиса на реограмме, соответствующей разрушению структуры дисперсии при увеличении скорости сдвига и частичному ее восстановлению при обратном уменьшении скорости сдвига. Как значения эффективной вязкости, соответствующие максимально разрушенной структуре суспензии, полученные при высоких скоростях сдвига, так и значения эффективной вязкости, соответствующие частичному восстановлению структуры в режиме последующего ступенчатого снижения скоростей сдвига, уменьшаются с увеличением содержания полимера в исследуемых композитах. Однако было выявлено, что начальные значения эффективной вязкости для исследуемых дисперсий с практически неразрушенной структурой (при самых низких скоростях сдвига) выше для дисперсий композитов  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  с невысокой концентрацией ПДМС (10–20 масс. %) по сравнению с аналогичными суспензиями исходного кремнезема. Показана корреляция между эффективной вязкостью и удельной поверхностью композитов.

**Ключевые слова:** пирогенный кремнезем, полидиметилсилоксан, полимерные нанокompозиты, адсорбционное модифицирование, атомно-силовая микроскопия, реологические свойства

## Study of rheological properties of vaseline oil suspensions of fumed silica modified with poly(dimethylsiloxane)

O.V. Goncharuk, I.Ya. Sulym

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, irynasulym@ukr.net

The effect of the surface modification of fumed silica ( $\text{SiO}_2$ ) with poly(dimethylsiloxane) (PDMS) on the rheological properties of its suspensions in vaseline oil has been studied in the current work. The composites with different polymer content (from 5 to 40 wt. %) were synthesized by using the method of liquid phase adsorption modification of silica with linear PDMS-1000 (molecular weight  $W_m \approx 7960$ , degree of polymerization  $d_p = 105$ ). It is shown that the structural and morphological characteristics of  $\text{SiO}_2/\text{PDMS}$  composites are significantly different from those for the initial silica, and depend on the concentration of PDMS. In particular, the specific surface area of the composites, determined by the method of low-temperature desorption of argon, is inversely correlated with the content of polymer. The morphology of  $\text{SiO}_2/\text{PDMS}$  composites and aggregation of primary particles of fumed silica strongly depends on the method of liquid phase adsorption modification: the initial fumed  $\text{SiO}_2$  has a wider distribution of aggregates in size than that in polymer composites according to AFM data. Suspensions with a solid phase concentration ( $\text{SiO}_2/\text{PDMS}$ ) of 5 wt. % in a lyophilic dispersion medium (vaseline oil) demonstrate typical thixotropic behavior with a characteristic hysteresis loop on the rheogram, corresponding to increasing the



destruction of the dispersion structure while stepwise shear rate increment and partial its restoration while subsequent stepwise shear rate decrement. Both the effective viscosity values corresponding to the maximum destruction of the suspension structure obtained at high shear rates and the effective viscosity values corresponding to partial restoration of the structure in the subsequent stepwise shear rate decrement mode decrease with increasing polymer content in the studied composites. However, it has been found that the initial values of the effective viscosity for the studied dispersions with a practically almost intact structure (at the lowest shear rates) are higher for dispersions of SiO<sub>2</sub>/PDMS composites with a low concentration of PDMS 10–20 wt. % compared with similar suspensions of the initial silica. A correlation between the effective viscosity and the specific surface area of composites is shown.

**Keywords:** fumed silica, poly(dimethylsiloxane), polymer nanocomposites, adsorption modification, atomic force microscopy, rheological properties

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наукова думка, 2003. – 415 с.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 1, 2. – Москва: Мир, 1982. – 1127 с.
3. Blitz J.P., Gun'ko V.M. (Eds.) Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. – V. 228. – Dordrecht: Springer, 2006.
4. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 2007. – 354 с.
5. Круглицкий Н.Н. Очерки по физико-химической механике. – Киев: Наукова думка, 1988. – 220 с.
6. Драніс Ю.В., Гончарук О.В., Воронін Є.П. та ін. Реологічні властивості дисперсій модифікованих триметилсилільними групами кремнеземів у вазеліновій олії // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 184–191.
7. Gun'ko V.M., Vedamuthu M.S., Henderson G.L., Blitz J.P. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – V. 228, Iss. 1. – P. 157–170.
8. Гончарук О.В., Малишева М.Л., Драніс Ю.В. та ін. Синтез та визначення гідрофобності високодисперсних кремнеземів, модифікованих триметилсилільними групами // Укр. хим. журнал. – 2013. – Т. 79, № 12. – С. 21–27.
9. Klonos P., Sulym I.Ya., Kyriakos K. et al. Interfacial phenomena in core-shell nanocomposites of PDMS adsorbed onto low specific surface area fumed silica nanooxides: Effects of surface modification // Polymer. – 2015. – V. 68. – P. 158–167.
10. Gun'ko V.M., Borysenko M.V., Pissis P. et al. Polydimethylsiloxane at the interfaces of fumed silica and zirconia/fumed silicas // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253, Iss. 17. – P. 7143–7156.
11. Tingting M., Ruiquan Y., Zhong Z., Yihu S. Rheology of fumed silica/polydimethylsiloxane suspensions // J. Rheol. – 2017. – V. 61, Iss. 2. – P. 205–215.
12. Paquien J.-N., Galy J., Gerard J.-F. Rheological studies of fumed silica-polydimethylsiloxane suspensions // Colloids Surf. A. – 2005. – V. 260, N 1–3. – P. 165–172.
13. Smith J.S., Borodin O., Smith G.D. A molecular dynamics simulation and quantum chemistry study of poly(dimethylsiloxane) – silica nanoparticle interactions // Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics. – 2007. – V. 45, N 13. – P. 1599–1615.
14. Demir M.M., Menciloglu Y.Z., Erman B. Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly(dimethylsiloxane) networks // Polymer. – 2005. – V. 46, N 12. – P. 4127–4134.
15. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – Москва: МГУ, 1973. – 448 с.

#### REFERENCES

1. Chuiko A.A. (Ed.) *Medical Chemistry and Clinical Application of Silicon Dioxide*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2003). [in Russian].
2. Iler R.K. *The Chemistry of Silica*. (New York: Wiley Interscience, 1982).

3. Blitz J.P., Gun'ko V.M. *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science*. V. 228. (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Dordrecht: Springer, 2006).
4. Chuiko A.A., Gorlov Yu.I., Lobanov V.V. *The Structure and Chemistry of the Surface of Silica*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2007). [in Russian].
5. Kruglytsky N.N. *Essays on physicochemical mechanics*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1988). [in Russian].
6. Dranis J.V., Goncharuk E.V., Voronin E.F., Pakhlov E.M., Mischenko V.N., Malysheva M.L. Rheological properties of vaseline oil dispersions of silicas modified with trimethylsilyl groups. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2012. **3**(2):184. [in Ukrainian].
7. Gun'ko V.M., Vedamuthu M.S., Henderson G.L., Blitz J.P. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface. *J. Colloid Interface Sci*. 2000. **228**(1): 157.
8. Goncharuk O.V., Malysheva M.L., Dranis Yu.V., Pakhlov E.M., Sulym I.Ya., Mischenko V.M. Synthesis and evaluation of hydrophobicity of highly dispersed silica modified with trimethylsilyl groups. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2013. **79**(12): 21. [in Ukrainian].
9. Klonos P., Sulym I.Ya., Kyriakos K., Vangelidis I., Zidropoulos S., Sternik D., Borysenko M.V., Kyritsis A., Deryło-Marczewska A., Gun'ko V.M., Pissis P. Interfacial phenomena in core-shell nanocomposites of PDMS adsorbed onto low specific surface area fumed silica nanooxides: Effects of surface modification. *Polymer*. 2015. **68**: 158.
10. Gun'ko V.M., Borysenko M.V., Pissis P., Spanoudaki A., Shinyashiki N., Sulim I.Y., Kulik T.V., Palyanytsya B.B. Polydimethylsiloxane at the interfaces of fumed silica and zirconia/fumed silicas. *Appl. Surf. Sci*. 2007. **253**(17): 7143.
11. Tingting M., Ruiquan Y., Zhong Z., Yihu S. Rheology of fumed silica/polydimethylsiloxane suspensions. *J. Rheol*. 2017. **61**(2): 205.
12. Paquien J.-N., Galy J., Gerard J.-F. Rheological studies of fumed silica-polydimethylsiloxane suspensions. *Colloids Surf. A*. 2005. **260**(1-3): 165.
13. Smith J.S., Borodin O., Smith G.D. A molecular dynamics simulation and quantum chemistry study of poly(dimethylsiloxane) – silica nanoparticle interactions. *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*. 2007. **45**(13): 1599.
14. Demir M.M., Menceloglu Y.Z., Erman B. Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly(dimethylsiloxane) networks. *Polymer*. 2005. **46**(12): 4127.
15. Kiselev A.V., Dreving V.P. *Experimental Methods in Adsorption and Molecular Chromatography*. (Moscow: Moscow State University, 1973). [in Russian].

Надійшла 05.06.2019, прийнята 20.08.2019