ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ, СВЯЗАННОЙ С НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ OX-50

В. В. Туров [а*], В. М. Гунько [а], В. Е. Гайшун [б], Я. А. Косенок [б], А. П. Головань [а]

УДК 544.723

[а] Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, 03164, Киев, ул. Генерала Наумова, 17; e-mail: v_turov@ukr.net
[б] Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Беларусь

(Поступила 5 февраля 2010)

Методом низкотемпературной ^{1}H ЯМР спектроскопии определены термодинамические характеристики воды, связанной с нанокремнеземом OX-50 ($S_{БЭТ} \approx 50$ м^2/г), находящимся в разных средах: водной, воздушной, среде хлороформа и газообразного метана. Показано различие параметров гидратации кремнезема OX-50 при переходе от водной суспензии к гидратированным порошкам. Приведены распределения по размерам кластеров воды в изученных системах, рассчитанные по уравнению Гиббса—Томсона. Оказалось, что средний размер кластеров воды в суспензии существенно превосходит их размеры в гидратированных порошках.

Ключевые слова: *высокодисперсный кремнезем, ^{1}H ЯМР спектроскопия, кластеры воды, незамерзающая вода, межфазная энергия.*

Thermodynamic characteristics of water bound with OX-50 nanosilica (specific surface area $S_{BET} \approx 50$ m^2/g) in different media (water, air, chloroform, and gaseous methane) have been determined using a low-temperature ^{1}H NMR spectroscopy method. The difference in the hydration properties of OX-50 silica before and after transition from the aqueous suspension to the hydrated powder has been shown. The size distributions of water clusters in the systems under study calculated with the Gibbs-Thomson equation are presented. It was found that the average size of these water structures is much larger in the suspension than in the hydrated powders.

Keywords: *finely dispersed silica, ^{1}H NMR spectroscopy, water clusters, unfrozen water, interface energy.*

Введение. Высокодисперсные кремнеземы (ВДК), синтезированные путем высокотемпературного гидролиза тетрахлорида кремния в пламени водородно-кислородной горелки, широко используются во многих областях техники в качестве наполнителей полимеров, тиксотропных добавок, адсорбентов, эффективно связывающих органические вещества со средней и высокой молекулярной массой, и др. [1—3]. ВДК обладают достаточно сложной структурной иерархией: проточастицы (<1 нм), первичные частицы (5—100 нм), агрегаты первичных частиц (<1 мкм, вторичные частицы), агломераты агрегатов (1—50 мкм, третичные частицы) и видимые частицы. Вторичные частицы ВДК при высокой удельной поверхности зачастую достаточно стабильны в водной среде и могут не разрушаться (или образовываться вновь) до индивидуальных первич-

---

USING NMR SPECTROSCOPY FOR DETERMINING TERMODYNAMIC PROPERTIES OF WATER BOUND WITH OX-50 NANOSILICA

V. V. Turov [a*], V. M. Gun'ko [a], V. E. Gaishun [b], Ya. A. Kosenok [b], and A. P. Golovan [a] (*[a] O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kiev, 03164, Ukraine; e-mail: v_turov@ukr.net; [b] F. Skorina Gomel State University, Belarus*)

ных частиц даже при интенсивной ультразвуковой обработке [4]. Агрегированность первичных частиц ВДК обусловливает наличие текстурной пористости — пустот между первичными частицами в агрегатах и агломератах [4—7]. ВДК относятся к гидрофильным материалам, способным связывать большое количество воды в жидкой среде. Количество связанной воды зависит от особенностей межчастичных взаимодействий, т. е. от характера текстурной пористости, плотности поверхностного заряда наночастиц, состава дисперсионной среды и температуры. Если между частицами существуют значительные силы электростатического отталкивания (при pH вдали от точки нулевого заряда), то и концентрированные суспензии могут не переходить в гелеобразное состояние и иметь вязкость, близкую к вязкости воды. Однако формирование трехмерной сетки межчастичных связей (сплошной кластер) при низкой плотности поверхностного заряда приводит к быстрому желированию системы, в которой значительная часть воды находится в связанном состоянии [4, 8]. С другой стороны, порошки нанокремнеземов, не контактирующие с жидкой водой, поглощают из воздуха относительно небольшое количество воды. При нормальных условиях (293 К и относительной влажности воздуха 70 %) влажность кремнеземов не превышает 2—5 %, т. е. взаимодействие ВДК с водой определяется не только наличием значительной концентрации первичных центров адсорбции (ОН-груп), но и взаимным расположением первичных частиц кремнезема, шероховатостью их поверхности, а также средой, в которой они находятся. Поскольку связанная вода определяет многие физико-химические и технологические свойства нанокремнеземов, представляет значительный интерес сопоставление структурных и термодинамических характеристик воды, связанной с нанокремнеземом, находящимся в различных средах: воздушной и водной в присутствии жидких и газообразных коадсорбатов, способных конкурировать с водой при их совместной адсорбции.

С целью минимизации влияния текстурной пористости на свойства связанной воды для исследований выбран пирогенный кремнезем ОХ-50 с минимальной удельной поверхностью и слабой агрегированностью первичных частиц. Измерения проведены методом низкотемпературной ^{1}H ЯМР спектроскопии, который позволяет достаточно точно рассчитывать температурную зависимость концентрации связанной воды и определять структурные и термодинамические характеристики различных типов воды [4, 9, 10]. При изучении этим методом суспензий и гелей пирогенных кремнеземов показано [4], что с ростом концентрации кремнезема А-380 (C_{SiO_2}) от 4.8 до 15.0 мас. % межфазная энергия (γ_s), определяемая как модуль суммарного снижения свободной энергии связанной воды, имеет вид кривой с минимумом $\gamma_s = 142$ мДж/м^2 при C_{SiO_2}= 6.5 % и максимумом $\gamma_s = 258$ мДж/м^2 при C_{SiO_2}= 15 %, что обусловлено концентрационно-зависимой перестройкой агрегатов кремнезема в процессе приготовления суспензий.

Экспериментальная часть. *Материалы.* Использован ОХ-50 (Degussa, удельная поверхность, определенная по методу Брунауэра—Эммета—Теллора, $S_{БЭТ} \approx 50$ м^2/г, средний диаметр первичных частиц ≈40 нм), который может образовывать стабильные водные суспензии, дисперсная фаза которых состоит преимущественно из индивидуальных первичных частиц [11]. В соответствии с [12] концентрация гидроксильных групп на поверхности ОХ-50 составляет 6 ± 0.5 ОН/нм^2. Использовали бидистиллированную воду, хлороформ для ЯМР-измерений и технический метан.

^{1}H ЯМР спектроскопия. Спектры ^{1}H ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Varian Mercury 400 с рабочей частотой 400 МГц. Температуру регулировали с точностью ±1 К с помощью термоприставки Bruker VT-1000. Интенсивности сигналов определяли с точностью ±10 %. Для предотвращения переохлаждения связанной воды спектры ^{1}H ЯМР записывали при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 200 К. Измерения проводили для суспензии при C_{SiO_2}= 18 мас. % и гидратированных порошков, полученных путем высушивания этой суспензии при 200 ºС и последующего увлажнения требуемым количеством воды. В качестве жидкой, слабополярной среды применяли дейтерированный хлороформ, а в качестве газообразной — метан. Для измерения параметров гидратации в среде метана образец кремнезема массой 0.15 г, содержащий 10 % адсорбированной воды, выдерживали в среде метана при комнатной температуре (20 ºС) в течение 1 ч, а затем помещали в датчик спектрометра, сохраняя соединение измерительной ампулы с резервуаром метана, находящегося при

давлении 1.1 кг/см^2. Измерения проводили практически в изобарических условиях, поскольку резервуар метана имел значительно больший объем, чем измерительная ампула.

Способ определения характеристик межфазных слоев воды с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии подробно изложен ранее [4, 9, 10]. Он базируется на влиянии межфазной границы на температуру фазового перехода вода—лед. Благодаря адсорбционным взаимодействиям температура замерзания связанной воды понижена. Свободная энергия льда с понижением температуры изменяется по линейному закону [13]:

$$\Delta G_{\text{i}} = -0.036(273 - T), \tag{1}$$

что можно использовать для оценки изменения свободной энергии связанной воды (ΔG_{UW}), полагая, что при ее замерзании $\Delta G_{\text{w}} = \Delta G_{\text{i}}$.

Площадь, ограниченная графиком $\Delta G(C_{\text{UW}})$, определяет величину межфазной энергии (γ_{s}), которая равна модулю суммарного понижения свободной энергии воды, обусловленного присутствием границы раздела фаз:

$$\gamma_{\text{s}} = -K \int_0^{C_{\text{UW}}^{\max}} \Delta G(C_{\text{UW}})\, dC_{\text{UW}}, \tag{2}$$

где $C_{\text{UW}}^{\max}$ — общее количество незамерзающей воды при $T = 273$ К.

На зависимостях $\Delta G(C_{\text{UW}})$ обычно наблюдаются участки, которые можно отнести к слабосвязанной (замерзает при 260—273 К) и сильносвязанной (замерзает при $T < 260$ К) воде. Свободная энергия слабосвязанной воды лишь немного понижена в результате взаимодействий с поверхностью адсорбента в отличие от сильносвязанной воды, характеризующейся значительно бóльшими величинами $|\Delta G|$ [4]. Количественные (C_{UW}^{s} и C_{UW}^{w} для сильно- и слабосвязанной воды) и энергетические (ΔG^{s} и ΔG^{w}) характеристики слоев связанной воды могут быть получены экстраполяцией соответствующих участков зависимостей $\Delta G(C_{\text{UW}})$ к осям абсцисс и ординат.

Снижение точки замерзания воды в порах может быть описано уравнением Гиббса—Томпсона [14]:

$$\Delta T_{\text{m}} = T_{\text{m}}(R) - T_{\text{m},\infty} = \frac{2\sigma_{\text{SL}} T_{\text{m},\infty}}{\Delta H_{\text{f}} \rho R} = \frac{k}{R}, \tag{3}$$

где $T_{\text{m}}(R)$ — температура плавления льда, локализованного в порах (пустотах) радиусом R; $T_{\text{m},\infty}$ — температура плавления объемного льда; ρ — плотность твердой фазы; σ_{SL} — энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью (например, посредством водородных связей); ΔH_{f} — объемная энтальпия плавления; k — константа. Это уравнение использовано для расчета распределений по размерам пор, заполненных незамерзшей связанной водой, на основе зависимостей $C_{\text{UW}}(T)$ [4].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры ^{1}H ЯМР воды, адсорбированной на кремнеземе ОХ-50, зарегистрированные при температуре 200—280 К. Для всех изученных образцов адсорбированная вода проявляется в виде одиночного сигнала с химическим сдвигом протонов $\delta_{\text{H}} = 4.5$—5.0 м. д. В соответствии с классификацией, обоснованной ранее [4], она является сильноассоциированной, т. е. близкой по структурным свойствам к объемной воде, которая характеризуется примерно такими же величинами δ_{H} при $T > 273$ К. Для водной суспензии (рис. 1, *а*) (аналогичный вид имеют спектры воды для геля, содержащего 33 % SiO_2) количество незамерзающей воды резко уменьшается с понижением температуры, так что сигнал перестает регистрироваться при $T < 240$ К. Следовательно, значительная часть незамерзающей воды является слабосвязанной [4]. Напротив, для гидратированных порошков в спектрах регистрируется сигнал незамерзающей воды даже в случае, когда температура понижена до 200 К, т. е. большая часть адсорбированной воды относится к сильносвязанной. По зависимостям интенсивности сигнала воды от температуры построены графики в координатах свободная энергия Гиббса (ΔG) — концентрация незамерзающей воды (C_{UW}), а также распределения кластеров связанной воды по их радиусам (рис. 2). По уравнению (2) рассчитана межфазная энергия. Термодинамические характеристики слоев связанной воды приведены в табл. 1.

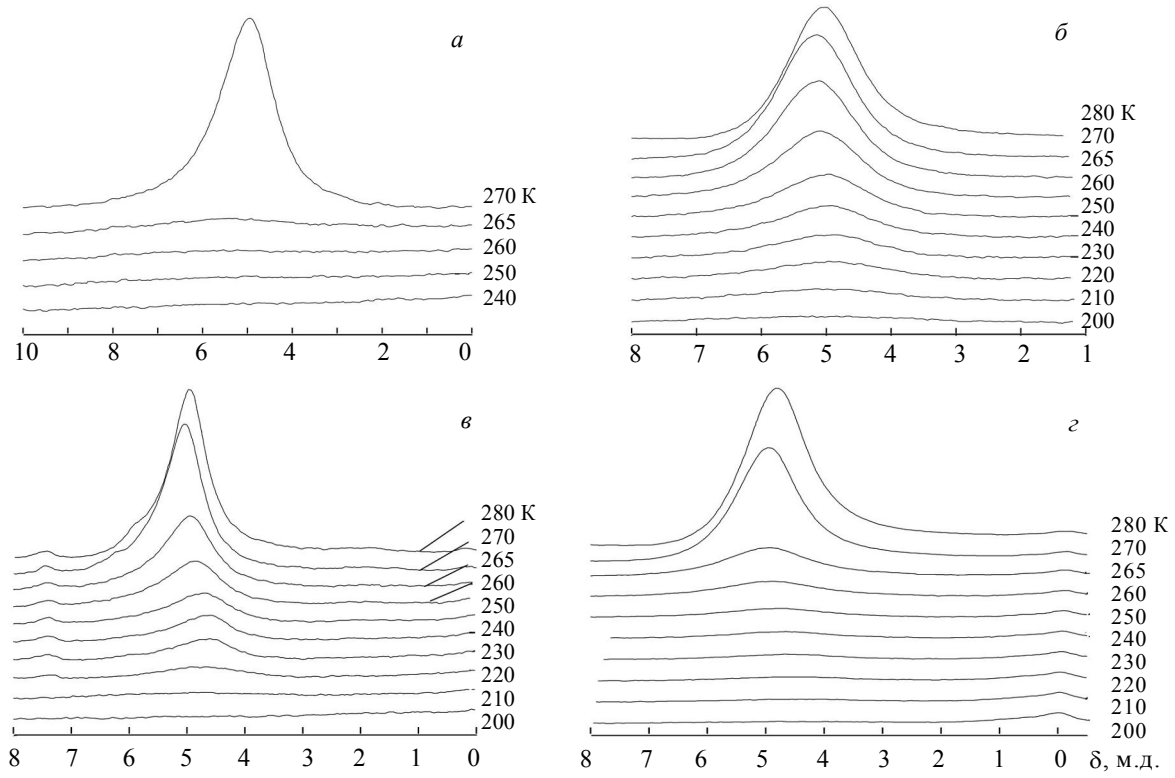

Рис. 1. Спектры ^{1}H ЯМР воды, связанной кремнеземом ОХ-50: *а* — в 18 %-ной водной суспензии, *б*, *в* — в порошке, содержащем 2 % H_2O, на воздухе (*б*) и в среде жидкого $CDCl_3$ (*в*); *г* — в порошке, содержащем 10 % H_2O, в атмосфере метана

Метан, адсорбированный на гидратированном порошке ОХ-50, проявляется в спектрах (рис. 1, *г*) в виде одиночного сигнала с химическим сдвигом $\delta_H \approx 0$ м. д. Интенсивность этого сигнала возрастает с понижением температуры за счет поступления дополнительных порций метана из резервуара. Несмотря на высокую гидрофильность кремнезема ОХ-50 и отсутствие микропор, адсорбция метана оказалась весьма значительной. Адсорбция (которую рассчитывали по соотношению интенсивностей сигналов метана и воды) растет от 0.43 % при 280 К до 1.6 % при 200 К. Адсорбция метана привела к некоторому уменьшению концентрации сильносвязанной воды (табл. 1). На рис. 2, *в* этот эффект проявляется в виде смещения зависимости $\Delta G(C_{UW})$ влево. Аналогичное явление наблюдается для образца в среде жидкого дейтерохлороформа (рис. 2, *в*). При этом уменьшение величины C^s_{UW} оказалось более значительным (табл. 1).

Как следует из рис. 2, *в* и данных табл. 1, для водной суспензии (или геля) кремнезема значение ΔG^s существенно меньше, чем для гидратированных порошков. Эта величина отражает максимальное понижение свободной энергии воды, обусловленное адсорбционными взаимодей-

Т а б л и ц а 1. Термодинамические характеристики слоев воды, адсорбированной на кремнеземе ОХ-50, в различных средах

Образец	C^s_{UW}, мг/г	C^w_{UW}, мг/г	ΔG^s, кДж/моль	ΔG^w, кДж/моль	γ_s, Дж/г
18 % SiO_2 (суспензия)	17	387	–1.6	–0.6	4.4
33 % SiO_2 (гель)	17	287	–1.6	–0.6	3.2
2 % H_2O	10.5	9.5	–3.2	–1.2	1.2
2 % H_2O в среде $CDCl_3$	8	12	–2.7	–0.7	0.8
10 % H_2O + CH_4	9	91	–3.2	–0.4	1.8

ствиями [4]. Различие указанных систем состоит в том, что в концентрированном геле (стабильном в течение нескольких месяцев) частицы кремнезема контактируют преимущественно при их соударениях, вызванных броуновским движением, в то время как в порошках реализуется некоторая упаковка наночастиц, различающихся размером и числом зон контакта с соседними частицами (рис. 3), что обусловливает текстурную пористость.

В стабильной суспензии кремнезема ОХ-50 (рис. 3, *а*) структурированная вода связана с первичными частицами (ОН-группами на их поверхности), которые формируют достаточно ажурную структуру практически без непосредственных контактов между ними. Можно полагать, что вся связанная вода сосредоточена в двойном электрическом слое наночастиц. В гидра-

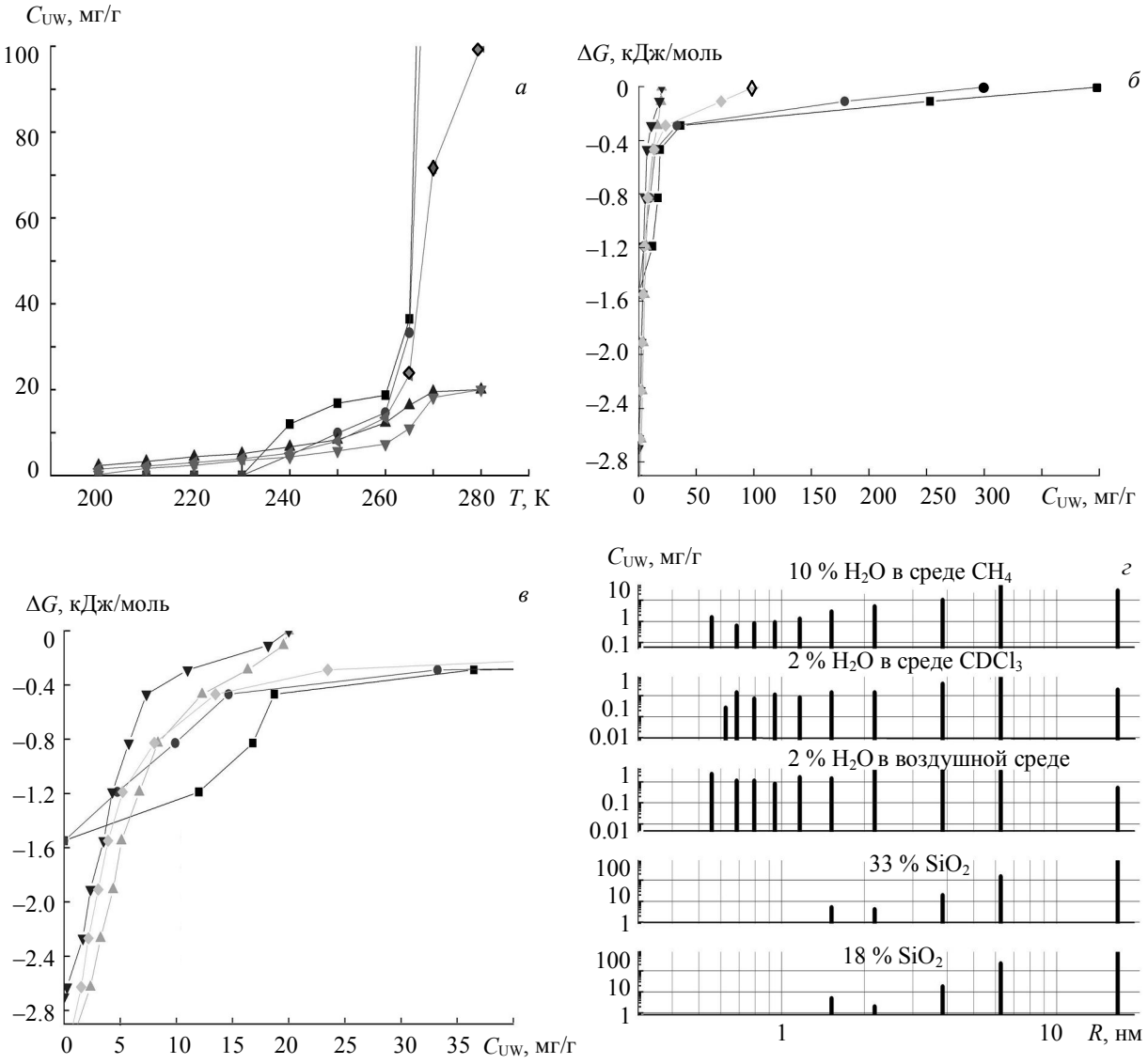

Рис. 2. Зависимости концентрации незамерзающей воды от температуры (*а*), построенные на их основе зависимости $\Delta G(C_{UW})$ (*б*, *в*) и распределения по радиусам кластеров воды в водных суспензиях и гидратированных порошках кремнезема ОХ-50 (*г*); *а* — *в* — 18 % SiO_2 (■), 33 % SiO_2 (●), 2 % H_2O (▲), 2 % H_2O в среде $CDCl_3$ (▼), 10 % H_2O в среде CH_4 (♦)

тированных порошках (рис. 3, *б*) сохраняются непосредственные контакты между первичными частицами (вплоть до образования незначительного числа силоксановых связей между ними) и кластерно-адсорбированная вода локализуется в местах контакта наночастиц, поскольку в этих областях адсорбционный потенциал выше, а геометрия полостей обеспечивает формирование кластеров и нанодоменов воды, которую можно отнести к сильноассоциированной. Если концентрация силанольных групп на поверхности кремнезема составляет 10 мкмоль/м^2 (0.5 ммоль/г) [1], а с каждой гидроксильной группой взаимодействует в среднем не менее одной молекулы воды (при равномерном распределении адсорбированной воды по поверхности), то простой расчет показывает, что гидратированность поверхности должна быть больше 9 мг/г. Конечно, вода не распределяется по поверхности в виде одиночных молекул даже при очень малых концентрациях, а адсорбируется в виде циклических или 3D-кластеров, поскольку изолированные ОН-группы ВДК проявляются в ИК спектрах при содержании адсорбированной воды ≤20 мас. %. Однако и кластерно-адсорбированная вода будет незамерзающей вплоть до очень низких температур, так как формирование льда происходит лишь из упорядоченных водных структур (ядер кристаллизации), размер которых измеряется единицами или даже десятками нанометров [15]. В изученных системах начало процесса замерзания воды регистрируется при относительно высоких температурах (рис. 2, *а*). Следовательно, адсорбированная вода находится в виде как кластеров, так и доменов, размеры которых варьируются в достаточно широких пределах.

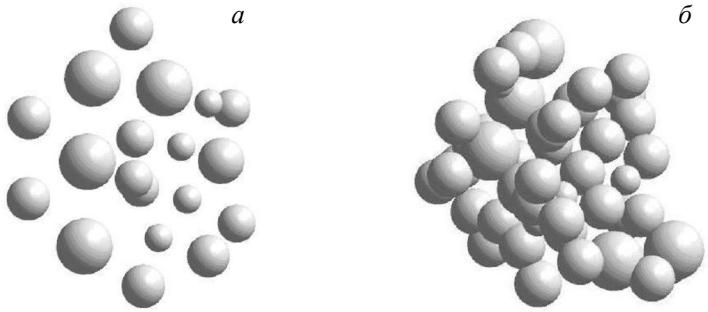

Рис. 3. Схематическое изображение размещения частиц кремнезема ОХ-50 в концентрированной суспензии (*а*) и гидратированном порошке (*б*)

На рис. 2, *б* приведены распределения по размерам кластеров воды в водных суспензиях и гидратированных порошках кремнезема ОХ-50, рассчитанные по уравнению Гиббса—Томпсона. Как видно, средний размер кластеров воды в суспензии (или геле) существенно превосходит размеры кластеров в гидратированных порошках. Минимальный размер кластеров в суспензии 1.6 нм, а в порошках 0.6 нм. В суспензии (или геле) кремнезема обеспечиваются условия, при которых все силанольные группы участвуют в образовании Н-связей с молекулами воды. Поэтому отсутствие при низкой температуре существенных количеств незамерзающей воды свидетельствует об участии молекул воды, связанных с силанольными группами, в формировании льда. Вероятно, при замерзании суспензии часть Н-связей между силанольными группами и молекулами воды сохраняется несмотря на потерю последними трансляционной подвижности. Это можно объяснить образованием слоя аморфного льда вблизи поверхности кремнезема. При этом незамерзающая вода, регистрируемая как сильносвязанная (рис. 2, *в*, табл. 1), относится к той части межфазной воды, которая локализована в полостях между частицами как кремнезема, так и льда, и размеры этих полостей соответствует данным рис. 2, *г*. При переходе от суспензии к гелеобразному состоянию системы вода—кремнезем среднее расстояние между частицами кремнезема уменьшается, что проявляется в уменьшении концентрации слабосвязанной воды (табл. 1, C_{UW}^{w}). Разница межфазной энергии суспензии и геля (1.2 Дж/г, табл. 1) определяет различие в величине межчастичных взаимодействий указанных систем. В отличие от гелей пиро-

генных кремнеземов с большей удельной поверхностью [4], величина γ_s для суспензии ОХ-50 оказалась относительно небольшой, что обусловлено малой величиной $S_{БЭТ}$ ОХ-50 и поэтому малым вкладом незамерзающей воды, заполняющей межчастичное пространство в агрегатах и агломератах в порошках или находящейся в двойном электрическом слое наночастиц в суспензии.

В гидратированных порошках кремнезема ОХ-50 в зависимости от дисперсионной среды концентрация сильносвязанной воды составляет 8.0—10.5 мг/г (табл. 1). Однако практически вся эта вода замерзает при охлаждении образцов до 200 К и находится в виде кластеров и доменов (рис. 2, *г*), расположенных в полостях между близлежащими наночастицами (рис. 3, *б*). Учитывая относительно небольшую концентрацию сильносвязанной воды, следует заключить, что основная часть поверхностных гидроксильных групп остается свободной, не участвуя в формировании Н-связей с молекулами кластерно-адсорбированной воды. Эти результаты согласуются с данными ИК-спектральных исследований [16], в соответствии с которыми гидратированные порошки ВДК (даже при высокой гидратированности) содержат значительное количество силанольных групп, не возмущенных взаимодействиями с молекулами воды.

Кластерный и доменный характер адсорбции воды позволяет также объяснить влияние дисперсионной среды неполярных или слабополярных растворителей и газов на взаимодействие воды с поверхностью кремнезема. Домены сильноассоциированной воды располагаются в текстурных мезопорах кремнезема при относительно малом (по сравнению с числом Н-связей в доменах) их числе между доменами и поверхностью кремнезема. При этом между соседними кластерами или доменами воды могут существовать свободные участки поверхности, на которых могут адсорбироваться неполярные молекулы. Адсорбируясь на этих участках, органические молекулы могут оттеснять воду от поверхности адсорбента, поскольку энергии Н-связей в объемной воде и воды, связанной с поверхностью ВДК, намного выше, чем энергия взаимодействия неполярных молекул с водой. Это и приводит к относительному уменьшению концентрации сильносвязанной воды. Для молекул хлороформа (обладающих более высокой мольной рефракцией, чем метан) этот эффект выражен сильнее, и, соответственно, кластеры адсорбированной воды в среде хлороформа становятся менее прочно связанными с кремнеземной поверхностью. Описанный эффект наблюдали и на других микро- и мезопористых кремнеземных и углеродных адсорбентах [17—19]. По-видимому, он является общим для процессов совместной адсорбции воды и неполярных и слабополярных органических веществ.

Заключение. Методом низкотемпературной ^{1}H ЯМР спектроскопии показано, что гидратация наночастиц кремнезема ОХ-50 и процесс замерзания межфазной воды происходят поразному в стабильных суспензиях (или гелях) и гидратированных порошках вследствие структурной реорганизации вторичных частиц кремнезема в суспензиях. В последних все силанольные группы высокодисперсных кремнеземов могут участвовать в формировании водородных связей с молекулами воды, и водная фаза выступает как единая супрамолекулярная система, при замерзании которой на границах раздела фаз кремнезем—лед практически не остается связанных с силанольными группами молекул воды, сохраняющих трансляционную подвижность. При этом вода с пониженной температурой замерзания локализована в относительно широких зазорах между частицами кремнезема (слабая агрегированность частиц ОХ-50). В гидратированных порошках вода присутствует в виде кластеров и доменов размером 0.6—16 нм. Кластеры сосредоточены в зонах межчастичных контактов, обладающих высоким адсорбционным потенциалом, а домены могут находиться в текстурных мезопорах. Замерзание воды в таких кластерах и доменах происходит при разных температурах в диапазоне 200—270 К. Неполярные и слабополярные коадсорбаты (метан, хлороформ) уменьшают связывание воды с поверхностью кремнезема, т. е. вода оттесняется от поверхности и степень ее кластеризации снижается.

[1] В.**А.Тертых, Л.А.Белякова.** Химические реакции с участием поверхности кремнезема, Киев, Наукова думка (1991)
[2] **А.А.Чуйко.** Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния, Киев, Наукова думка (2003)
[3] **А.А.Чуйко.** Химия поверхности кремнезема, **1**, **2**, Киев, УкрИНТИ (2001)

[4] **В.М.Гунько, В.В.Туров, П.П.Горбик.** Вода на межфазной границе, Киев, Наукова думка (2009)
[5] **В.М.Гунько.** Теор. экспер. химия, **36**, № 6 (2000) 349—353
[6] **В.М.Гунько, В.И.Зарко, В.В.Туров, Е.В.Гончарук, Ю.М.Ничипорук, Л.С.Андрийко, А.А.Турова, О.А.Мищук, Ю.Г.Птушинский, П.П.Горбик, Р.Лебода, Я.Скубишевска-Земба, П.Писсис, Дж.П.Блиц.** Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур, т. **1**, под ред. А.П.Шпака и П.П.Горбика, Киев, Наукова думка (2007) 157—226
[7] **G.C.Bushell, Y.D.Yan, D.Woodfield, J.Raper, R.Amal.** Adv. Colloid Interface Sci., **95** (2002) 1—50
[8] **V.M.Gun'ko, V.I.Zarko, R.Leboda, E.Chibowski.** Adv. Colloid Interface Sci., **91**, N 1 (2001) 1—112
[9] **V.M.Gun'ko, V.V.Turov, V.M.Bogatyrev, V.I.Zarko, R.Leboda, E.V.Goncharuk, A.A.Novza, A.V.Turov, A.A.Chuiko.** Adv. Colloid Interface Sci., **118** (2005) 125—172
[10] **V.V.Turov, R.Leboda.** Adv. Colloid Interface Sci., **79** (1999) 173—211
[11] Basic Characteristics of Aerosil. Technical Bulletin Pigments. Degussa AG, Frankfurt, N 11 (1997)
[12] **В.А.Тертых, В.В.Павлов, К.И.Ткаченко, А.А.Чуйко.** Теор. экспер. химия, **11**, № 3 (1975) 415—417
[13] Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В.П.Глушко, Москва, Наука (1978)
[14] **J.H.Strange, M.Rahman, E.G.Smith.** Phys. Rev. Lett., **71** (1993) 3589—3591
[15] **В.Дербишир.** В кн. "Вода и водные растворы при температуре ниже 0 ºС", под ред. Ф.Франкса, Киев, Наукова думка (1985) 277—345
[16] **А.В.Киселев, В.И.Лыгин.** Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Москва, Наука (1972)
[17] **V.V.Turov, V.M.Gun`ko, R.Leboda, T.J.Bandosz, J.Skubiszewska-Zięba, D.Palijczuk, W.Tomaszewski, S.Ziętek.** J. Colloid Interface Sci., **253**, N 1 (2002) 23—34
[18] **V.M.Gun'ko, V.V.Turov, J.Skubiszewska-Zięba, R.Leboda, M.D.Tsapko, D.Palijczuk.** Appl. Surf. Sci., **214**, N 1-4 (2003) 178—189
[19] **V.M.Gun'ko, V.V.Turov, A.V.Turov, V.I.Zarko, V.I.Gerda, V.V.Yanishpolskii, I.S.Berezovska, V.A.Tertykh.** Centr. Eur. J. Chemistry, **5**, N 2 (2007) 420—454