

**В.В. Туров, Т.В. Крупська, В.М. Барвінченко,
Н.О. Ліпковська, О.В. Юхименко, М.Т. Картель**

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

МЕХАНІЗМ ЗАХИСНОЇ ДІЇ НАНОКОМПЗИТНОЇ СИСТЕМИ «ЕКОСТИМ» ДЛЯ ПЕРЕДПОСІВНОЇ ОБРОБКИ НАСІННЯ



Методом низькотемпературної ^1H ЯМР спектроскопії у повітряному середовищі вивчено стан води в гідратованому порошок КСІ, композитній системі КСІ/АМ1/Н₂О та з добавками гідрофобних органічних речовин. Виявлено, що в композитній системі, яка складається з гідратованого порошку солі КСІ і гідрофобного нанокремнезему АМ1-300, присутність гідрофобних наночастинок істотно збільшує зв'язування води з поверхнею. В результаті утримування води в композиті значно вище, ніж в порошках мінеральних добрив. При контакті композитної системи КСІ/АМ1/Н₂О з гідрофобною речовиною, що імітує гідрофобні ділянки поверхні насіння, спостерігається додаткове зростання зв'язування міжфазної води, яке, ймовірно, відбувається завдяки виграшу у вільній енергії в результаті дроблення кластерів води в нанорозмірних системах, що мають гідрофобні і гідрофільні складові.

Ключові слова: ЯМР-спектроскопія, сильно- і слабкозв'язана вода, композитна система, мінеральні добрива.

Мінеральні добрива широко використовуються в усіх галузях рослинництва. Внесення їх у ґрунт здійснюється або спільно з посівним матеріалом, або у вигляді підживлення рослин розчинами мінеральних речовин чи сухими порошками. При цьому значна частина поживних речовин не потрапляє в зону їх поглинання кореневою системою рослин і вимивається з ґрунту дощами, що знижує ефективність використання добрив. Розроблено ряд способів дражування насіння [1, 2], а також створення на їх поверхні тонкої оболонки (1–5 % від маси насіння) з суміші мінеральних добрив та гідрофобного кремнезему [3–5], які істотно підвищують відсоток засвоєння рослинами внесених мінеральних речовин. На сьогодні маємо розроблений і випробуваний у ряді господарств нанокompозитний препарат

«Екостим» (ТІ 03291669-006-2013), який дозволяє на 20 % підвищувати врожайність багатьох сільськогосподарських культур.

Фотографію зразків насіння кукурудзи, що пророщувалась індивідуально та в присутності препарату «Екостим», наведено на рис. 1.

Було висловлено припущення, що одним із основних факторів, який визначає високу ефективність препарату «Екостим», служить формування на межі розділу фаз компонентів препарату і зоною росту кореневої системи водних поліасоціатів, в яких будова сітки водневих зв'язків сильно відрізняється від тієї, яка існує в рідкій воді [3, 5]. В результаті цього ґрунтова волога може утримуватися біля поверхні насіння, а розчинність мінеральних солей та органічних речовин в міжфазній воді істотно відрізняється від об'ємної, що забезпечує їх оптимальне засвоєння рослинами на початкових стадіях вегетації.

Метою наших досліджень було визначення водоутримуючої здатності нанокompозитною

системою типу «Екостим» на поверхні насінневого матеріалу і з'ясування механізмів водотримання в присутності мінеральних добрив та гідрофобного нанокремнезему. За основний метод дослідження обрано низькотемпературну ^1H ЯМР-спектроскопію [6–9], за допомогою якої за зміною інтенсивності сигналу ЯМР в процесі відтавання зразків можна визначати кількість сильно- і слабкозв'язаної води, а при використанні рівняння Гіббса–Томсона – розподіл по радіусах кластерів незамерзаючої води [10, 11]. Величина хімічного зсуву води дозволяє розрахувати середню ступінь асоційованості молекул води в поліасоціатах. При цьому враховується той факт, що протони неасоційованої (слабкоасоційованої) води мають хімічний зсув $\delta_H = 1\text{--}1,5$ м.ч., льодоподібні структури, характерні для гексагонального льоду, – $\delta_H = 7$ м.ч. [12], а рідка вода – $\delta_H = 4,5\text{--}5$ м.ч.

ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ

Зразки калій хлориду (KCl) перед вимірюваннями ретельно розтирали в агатовій ступці до дрібнодисперсного порошку з розмірами частинок 1–10 мкм. Після цього до зразка додавали необхідну кількість H_2O . Як гідрофобний кремнезем використовували метильований кремнезем AM1-300 з питомою поверхнею $285\text{ м}^2/\text{г}$, виготовлений на Калуському дослідно-експериментальному заводі Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка. Композитні зразки, що склалися з рівних вагових кількостей метилкремнезему і KCl, готували шляхом спільного перетирання компонентів в агатовій ступці протягом 10 хв. В результаті формувалася однорідний композитний матеріал з насипною густиною 300 мг/мл. Як органічне середовище використовували хімічно чисті тетрахлоретан (CCl_4), дейтерований трихлорметан (CDCl_3) та *n*-декан.

МЕТОД НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ^1H ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЇ

Спектри ЯМР знімали на ЯМР-спектрометрі високої роздільної здатності (Varian «Mercury»)

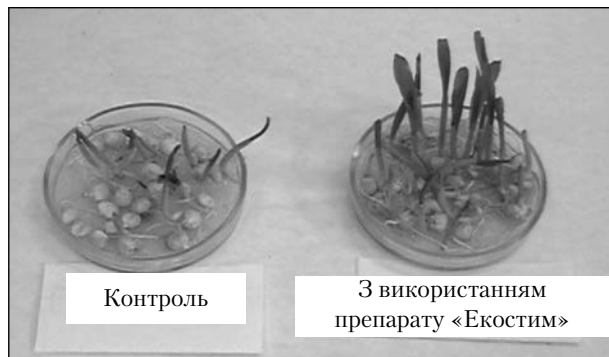


Рис. 1. Вплив препарату «Екостим» на стан сходів насіння кукурудзи після п'яти днів пророщування

з робочою частотою 400 МГц. Використовували вісім 60° -х зондуєчих імпульсів тривалістю 1 мкс при ширині смуги 20 кГц. Температура в датчику регулювалася термopриставкою Bruker VT-1000 з точністю ± 1 град. Інтенсивності сигналів визначалися шляхом вимірювання площі піків з використанням процедури розкладання сигналу на його складові в припущенні гауссівської форми сигналу та оптимізації нульової лінії і фази з точністю, яка для добре розділених сигналів була не нижче 5 %, а для сигналів, що перекриваються, – ± 10 %. Для запобігання переохолодженню води в досліджуваних об'єктах вимірювання концентрації незамерзаючої води проводили при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до температури 210 К. Температурні залежності інтенсивності сигналів ЯМР проводили в автоматизованому циклі, коли час витримання зразка при постійній температурі становив 9 хв, а час вимірювання – 1 хв. Вимірювання проводили в стандартних 5мм-вимірювальних ампулах.

Мікрофотографування порошоків здійснювали за допомогою мікроскопа Primo Star (Carl Zeiss, Німеччина) при збільшенні $\times 100$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Мікрофотографії порошку нанокompозиту, отримані у відбитому світлі при збільшенні $\times 100$, наведено на рис. 2.

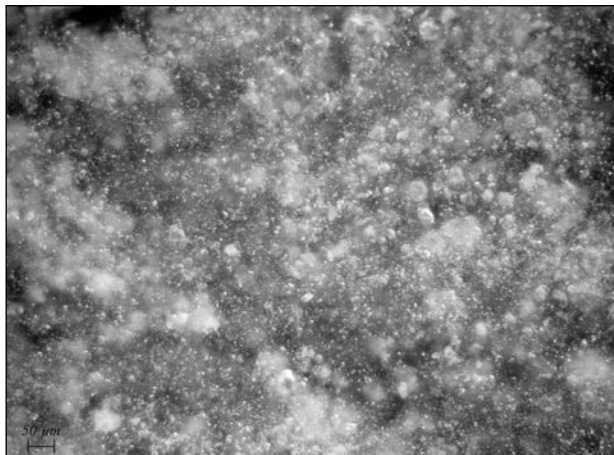


Рис. 2. Мікрофотографії порошку нанокompозиту KCl/AM1, отримані у відбитому світлі (збільшення $\times 100$)

Частинки нанокремнезему мають форму, близьку до сферичної, і присутні у вигляді агрегатів, розмір яких знаходиться в діапазоні 1–5 мкм. Мікрокристали KCl рівномірно розподілені по об'єму зразка, значна їх частина має субмікронні розміри. Вони знаходяться в стані механічного контакту з частками AM1-300.

Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР диспергованого порошку KCl, що містить 286 мг/г H_2O , наведено на рис. 3, а. Зразок мав вигляд вологого порошку, в якому рідка фаза розчину KCl візуально не ідентифікувалася. Даний зразок моделює поведінку порошкоподібного мінерального добрива, що знаходиться в зволоженому ґрунті. На термограмах розморожування зразка сигнал води фіксується при $T \geq 240$ К. Графік залежності концентрації незамерзаючої води від температури наведено на рис. 4, а. У діапазоні температур $240 < T < 280$ концентрація води змінюється мало. Процес розморожування здійснюється відповідно до закону Рауля. При цьому зниження температури замерзання розчину електроліту визначається зменшенням щільності насичених парів води над його поверхнею. В результаті заморожування з розчину кристалізується вода у формі гексагонального льоду і кристали твердого KCl. Відповідно зниження

температури замерзання води [6–9] визначається зміною вільної енергії льоду, обумовленою формуванням розчину з індивідуальних компонентів (води і KCl) (рис. 4, б). При розморожуванні знову відбувається формування розчину, однак для цього спочатку повинна з'явитися рідка вода, яка тоне при $T < 273$ К, оскільки знаходиться у вигляді нанокристалів, розмір яких визначається рівнянням Гіббса–Томсона [9–11]. Розподіл по радіусах нанокристалів води в момент їх розморожування наведено на рис. 4, в. З цього розподілу випливає, що основна частина води, яка змочує порошок KCl, замерзає у вигляді кристалів з радіусом $R = 2$ нм. Хімічний зсув води, зв'язаної з хлоридом калію, змінюється в діапазоні $4,5 < \delta_{\text{H}} < 6$ м.ч. Ця величина дещо більша, ніж для рідкої води [7]. Отже, можна вважати, що розчинений KCl чинить на воду космотропний вплив [14–18], який проявляється у збільшенні впорядкованості сітків водневих зв'язків водних поліасоціатів.

У композитній системі KCl/AM1/ H_2O (рис. 3, б) хімічний зсув сигналу води лишається практично таким же, а діапазон замерзання води зсувається в область більш низьких температур. Імовірно, частинки гідрофобного нанокремнезему здатні взаємодіяти з водним розчином солі за ван-дер-ваальсовим механізмом. У результаті зменшується ймовірність формування суцільної плівки розчину, замерзання якої відбувається відповідно до закону Рауля і значна частина розчину переходить у стан нанорозмірних кластерів, розділених мінеральними частинками. Тоді для цієї частини розчину істотним стає зниження вільної енергії, обумовлене його взаємодією з поверхнею межі розподілу фаз мінеральних частинок (рис. 4, б) (ділянка великих значень зміни вільної енергії Гіббса на кривій $(\Delta G(C_{\text{uw}}))$). При цьому на розподілах по радіусах кластерів води в процесі розморожування з'являються максимумами в області $R = 1$ і 20 нм (рис. 4, в).

При контакті композитних матеріалів, створених на основі метилкремнезему і мінеральних добрив, з поверхнею більшості типів на-

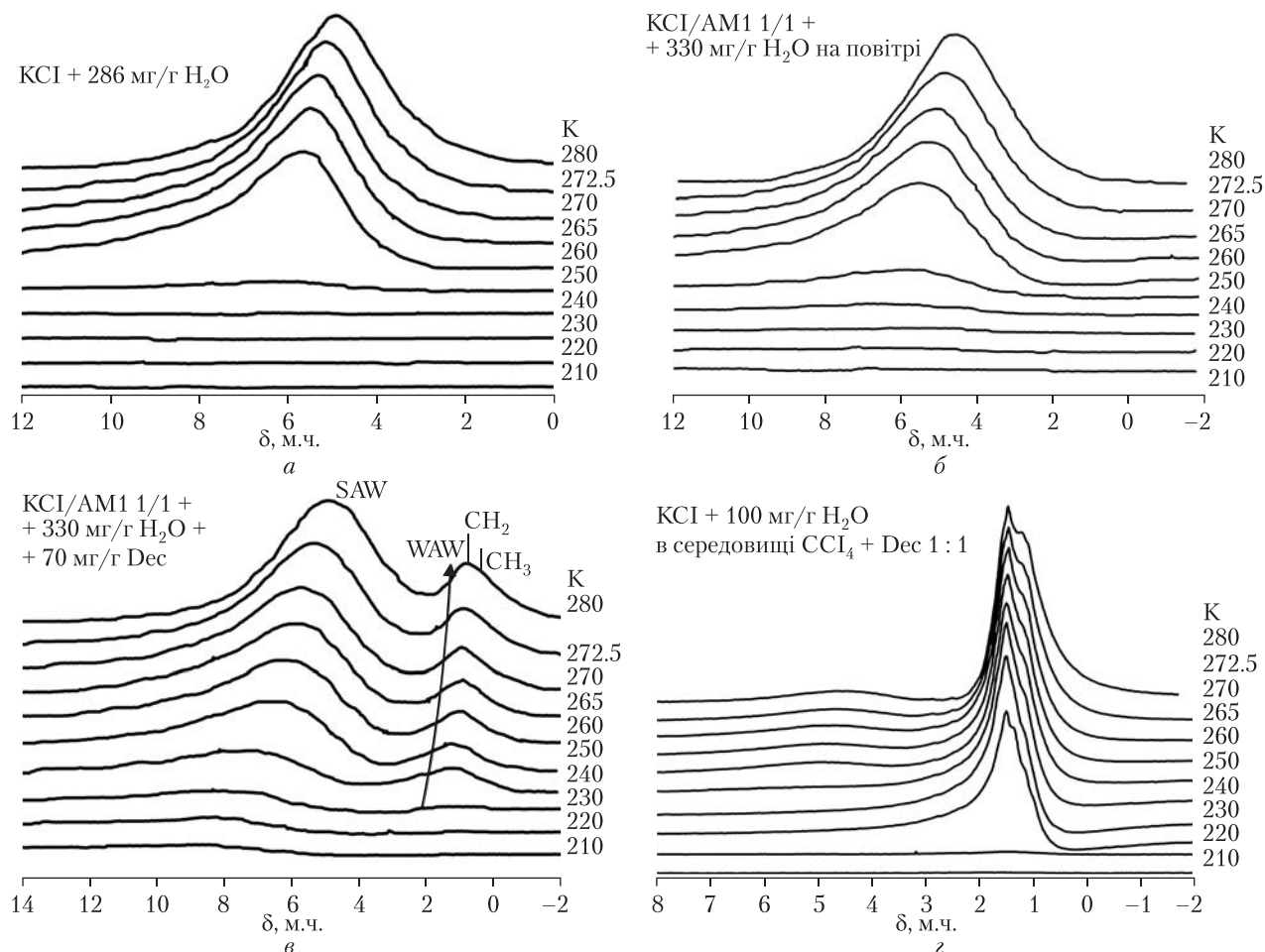


Рис. 3. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР гідратованих порошків KCl і композитних систем KCl/AM1/H₂O в присутності органічних добавок

сіння формується тонка плівка композиту, яка добре утримується поверхнею. Це пов'язано з наявністю на поверхні насіння гідрофобних ділянок, що володіють високою спорідненістю до метилкремнезему. Можна припустити, що поверхня межі розподілу розчину солей з гідрофобними ділянками поверхні насіння також здатна чинити значний вплив на стан води в композиті. Такі взаємодії моделювалися додаванням до композитної системи KCl/AM1/H₂O невеликих кількостей аліфатичного вуглеводню. На рис. 3, в наведено спектри ^1H ЯМР композиту KCl/AM1/H₂O з добавкою 70 мг/г *n*-декану.

Окрім сигналу сильноасоційованої (SAW) води в спектрах з'являється сигнал метильних

і метиленових груп *n*-декану (0,9 і 1,25 м.ч. відповідно), які завдяки великій ширині спостерігаються у вигляді злитого піку. В цій же спектральній області слід очікувати і присутність сигналу слабоасоційованої води (WAW) [6–9], яка на рис. 3, в спостерігається у вигляді слабоінтенсивного сигналу з хімічним зсувом $\delta_H = 1,7$ м.ч. При зіставленні даних рис. 3, б і 3, в випливає, що навіть невеликі кількості гідрофобного агента здатні викликати значні зміни в спектральних характеристиках зв'язаної води. Діапазон існування незамерзаючої води розширюється аж до $T = 210$ К, а величина хімічного зсуву SAW зміщується при низьких температурах до величини $\delta_H = 7,5$ м.ч., що

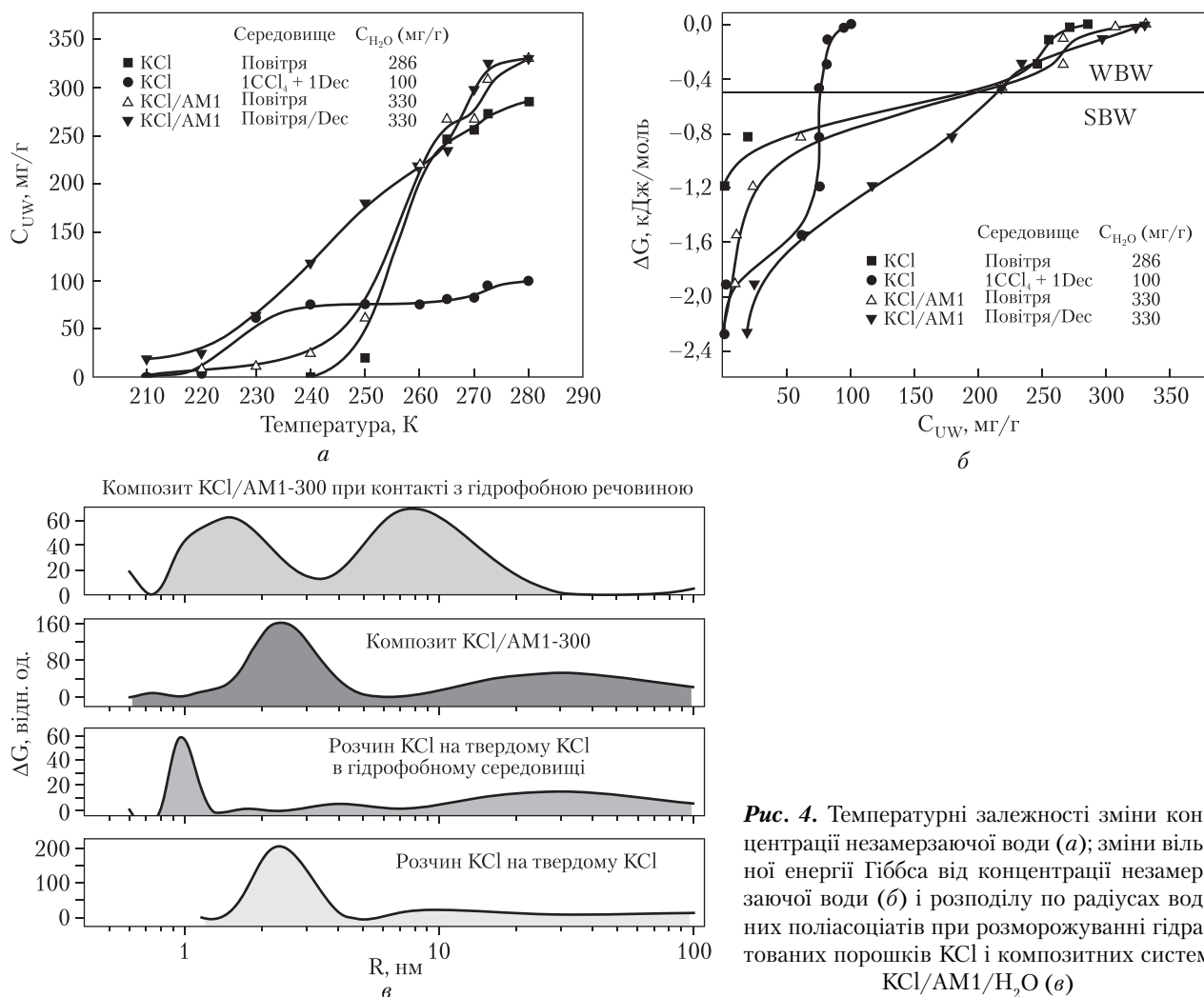


Рис. 4. Температурні залежності зміни концентрації незамерзаючої води (а); зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б) і розподілу по радіусах водних поліасоціатів при розморожуванні гідратованих порошків KCl і композитних систем KCl/AM1/H₂O (в)

відповідає зростанню космотропного ефекту і формуванню переважно льодоподібної сітки водневих зв'язків в поліасоціатах зв'язаної води. Зниження температури замерзання води свідчить про перехід її значної частини в стан поліасоціатів, де вільна енергія знижена за рахунок взаємодії з внутрішніми межами розділу фаз (тверда сіль, мінеральні частинки). Відповідно змінюється і розподіл по радіусах кластерів води в процесі її танення (рис. 3, в). На ньому спостерігаються близькі за інтенсивністю максимуми, що відповідають водним поліасоціатам з $R = 2$ і 8 нм.

Як видно з рис. 3, з, суцільне гідрофобне органічне середовище також здатне чинити зна-

чний вплив на стан води (водного розчину KCl) в бінарній системі KCl/H₂O. Однак у цьому випадку фіксується хаотропний вплив середовища на зв'язану воду. Хімічний зсув води зменшується і при $T = 280$ К досягає значення $\delta_H = 4$ м.ч. Крім того, сигнал протонів у області, що відповідає протонам *n*-декану і слабкоасоційованої води, стає більш складним, що можна інтерпретувати як зростання інтенсивності сигналів слабкоасоційованих форм води або формування гетерогенної системи, в якій частина *n*-декану розчинена в рідкому CCl₄, а інша – адсорбується на поверхні твердих частинок KCl. На кривій розподілу по радіусах водних поліасоціатів фіксуються три

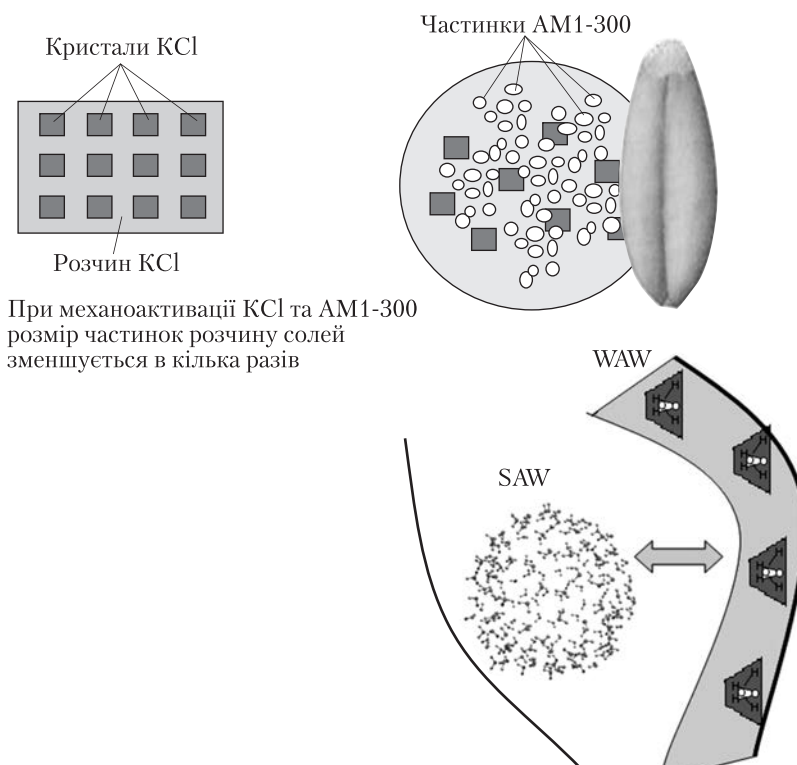


Рис. 5. Схема трансформації водних розчинів мінеральних солей в процесі створення нанокompозиту типу «Екостим» та його контакту з поверхнею насіння

В зоні контакту нанокompозиту з поверхнею насіння формуються нанорозмірні коагери розчину солей та слабоасоційовані водні асоціати, які забезпечують активний транспорт живильних речовин до зародку

максимуми, що відповідають водним структурам з $R = 1, 4$ і 30 нм (рис. 4, θ).

Концентрації сильно- і слабкозв'язаної води (C_{uw}^s і C_{uw}^w відповідно), максимальне зниження вільної енергії Гіббса (ΔG_{max}) і величини міжфазної енергії (γ_s), розраховані на основі даних рис. 4, θ згідно з методом, докладно описаним в [6–9] для вологих порошоків KCl і композитної системи KCl/AM1/H₂O, наведено в таблиці.

Для гідратованого порошку KCl, коли в гетерогенній системі міститься тільки тверда сіль, покрита плівкою її насиченого розчину, величина ΔG_{max} визначає максимальну зміну вільної енергії гідратації іонів солі молекулами води при $C_{H_2O} = 286$ мг/г. Оскільки в результаті заморожування вся вода перетворюється на кристали гексагонального льоду, величина γ_s визначає сумарну величину вільної енергії гідратації, яка (відповідно до закону Гесса) до-

Характеристика шарів незамерзаючої води у вологих порошках KCl і композитній системі KCl/AM1/H₂O

Система	Середовище	C_{H_2O} , мг/г	C_{uw}^s , мг/г	C_{uw}^w , мг/г	ΔG_{max} , кДж/моль	γ_s , Дж/г
KCl	повітря	286	180	106	-1,2	9,0
KCl	1CCl ₄ +1Dec	100	75	25	-2,4	7,1
KCl/AM1	повітря	330	180	150	-2,4	11,1
KCl/AM1	повітря/Dec	330	210	110	-3,2	17,3

рівнює енергії диспергування об'ємного льоду на систему нанорозмірних кристалів (рис. 4, в).

Таким чином, включення в композитну систему гідрофобного нанокремнезему, який, здавалося б, повинен слабо взаємодіяти як з водою, так і з іонними кристалами KCl, все ж таки значно впливає на характеристики міжфазної води. При близькій гідратованості зразків величина ΔG_{\max} збільшується вдвічі — від 1,2 до 2,4 кДж/моль, а міжфазна енергія — від 9 до 11,1 Дж/г. Це зростання здійснюється за рахунок збільшення кількості слабкозв'язаної води. Відмінність обумовлена появою поряд з ефектом гідратації іонів вкладу в зміну вільної енергії Гіббса від взаємодії водних поліасоціатів з границями розділу фаз *тверде тіло* — *рідина* (адсорбційний шар). Ще сильніше зростання зв'язування води відчувається при додаванні невеликої кількості гідрофобного агента (*n*-декану), який може імітувати контакт з поверхнею біологічних об'єктів (насінного матеріалу). При цьому величина ΔG_{\max} досягає 3,2 кДж/моль, а γ_s — до 17,3 Дж/г переважно за рахунок зростання вкладу від сильнозв'язаної води. Різниця у величинах γ_s для гідратованого порошку KCl і його композиту з кремнеземом AM1-300 у присутності гідрофобного органічного агента показує виражену зміну вільної енергії зв'язування води, який можна очікувати при використанні в рослинництві захисно-стимулюючих нанокompозитів на основі механоактивованої суміші гідрофобного кремнезему з мінеральними добривами.

Схема трансформації водних розчинів мінеральних солей в процесі створення нанокompозиту типу «Екостим» та його контакту з поверхнею насіння наведено на рис. 5. Із зменшенням розміру водних поліасоціатів, що містять розчин мінеральних солей, збільшується ступінь утримування води в зоні контакту з поверхнею насіння, що значно зменшує можливість пересихання зародку. Крім того, в нанорозмірних краплях води зменшується утримування іонів, що підвищує можливість їх дифузії в зародок насіння. Формування в зоні контакту

розчину із зародком прошарку слабоасоційованої води також сприяє оптимізації доступу живильних речовин до кореневої системи.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що в композитній системі, яка складається з гідратованого порошку солі KCl і гідрофобного нанокремнезему AM1-300 (модель захисно-стимулюючого нанокompозиту «Екостим»), присутність наночастинок істотно збільшує зв'язування води з поверхнею. В результаті ефективність утримування води в композиті значно вища, ніж у порошках мінеральних добривах.

При контакті композитної системи KCl/AM1/ H_2O з гідрофобною речовиною (*n*-декан) спостерігається додаткове зростання зв'язування міжфазної води, яке здійснюється за рахунок зростання вкладу від сильнозв'язаної води. Причиною ефекту може бути зменшення розміру водних поліасоціатів, яке відбувається завдяки зростанню вкладу ван-дер-ваальсових взаємодій в нанорозмірних системах, що мають гідрофобні і гідрофільні складові. Частина води в зоні контакту з гідрофобними ділянками гетерогенної системи здатна переходити в слабоасоційований стан.

Отримані результати пояснюють здатність захисно-стимулюючих складів типу «Екостим» утримувати в зоні контакту з насінням рослин значну кількість води, що знаходиться у вигляді розчину мінеральних добрив.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Практикум по агрохімії* / Под ред. Минеева В.Г. — М.: Изд-во МГУ, 2001. — 689 с.
2. *Трапезников В.К., Иванов И.И., Тальвинская Н.Г.* Локальное питание растений. — Уфа: Гилем, 1999. — 260 с.
3. *Туров В.В., Юхименко Е.В.* Влияние нанокремнеземов на параметры прорастания семян и состояние воды в частично дегидратированных корнях пшеницы // Доповіді НАН України. — 2011. — № 9. — С. 1126–1131.
4. *Юхименко Е.В., Юхименко В.Д., Богатырев В.М., Туров В.В.* Нанокремнеземы как активные агенты в защитно-стимулирующих составах для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур // Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии,

- екології / Под ред. А.П. Шпака, В.Ф. Чехуна, составители П.П. Горбик, В.В. Туров. — К.: Наук думка, 2011. — С. 402–421.
5. Turov V.V., Mironyuk I.F. Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas // *Colloids and Surf. A*: — 1998. — V.134, N 3. — P. 257–263.
 6. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. — К.: Наук. думка, 2009. — 694 с.
 7. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. — N.-Y.: Taylor & Francis, 2013. — 1076 p.
 8. Туров В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. К.: Наук. думка, 2011. — 316 с.
 9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. Unusual Properties of Water at Hydrophilic/Hydrophobic Interfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2005 — V. 118. — P. 125–172.
 10. Aksnes D.W., Kimtys L. Characterization of mesoporous solids by ^1H NMR // *Sol. St. Nucl. Magnetic Resonance* — 2004. — V. 25. — P.146–163.
 11. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential // *Progr. NMR.* — 2009. — V. 54. — P. 97–122.
 12. Kinney, D.R., Chaung I-S., Maciel G.E. Water and the Silica Surface As Studied by Variable Temperature High Resolution ^1H NMR // *J. Am. Chem Soc.* — 1993. — V. 115. — P. 6786–6794.
 13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. — М.: Наука, 1978. — 495 с.
 14. Chaplin M.F. A Proposal for Structuring of Water // *Biophys. Chem.* — 1999. — V. 83. — P. 211–221.
 15. Wiggins P.M. Role of Water in Some Biological Processes // *Microbiol. Rev.* — 1990. — V. 54. — P. 432–439.
 16. Wiggins P.M. High end Low Density Water in Gel // *Progr. Polim. Sci.* — 1995. — V. 20. — P. 1121–1163.
 17. Wiggins P.M. High and Low density Intracellular Water // *Coll. Mol. Biol.* — 2001. — V. 47. — P. 735–744.
 18. Chaplin M. Water Structuring at Colloidal Surfaces // *Surface Chemistry In. Surface Chemistry in Biomedical and environmental Science.* Ed. J. Blitz and V. Gun'ko. — NATO Security Through Science Series, Springer — 2006. — P. 1–10.
- REFERENCES
1. *Praktykum po agrohymy.* Pod red. Mynceva V.G. Moskva: Yzd-vo MGU, 2001 [in Russian].
 2. Trapeznikov V.K., Yvanov Y.Y., Tal'vynskaja N.G. *Lokal'noe pytanye rastenyj.* Ufa: Gylem, 1999 [in Russian].
 3. Turov V.V., Juhymenko E.V. *Dopovidy NAN Ukrainy.* 2011, N9: 1126 — 1131 [in Russian]
 4. Juhmenko E.V., Juhymenko V.D., Bogatirev V.M., Turov V.V. *Nanokremnezemy kak aktivnie agenty v zashhytno-stimulyrujushhyh sostavah dlja predposevnoj obrabotky semjan sel'skohozyajstvennih kul'tur.* Nanomaterialy y nanokompozyty v medycyne, byologyy, ekologyy. Pod red. A.P. Shpaka, V.F. Chehuna, sostavytely P.P. Gorbyk, V.V. Turov. Kyiv: Nauk dumka, 2011: 402–421 [in Russian].
 5. Turov V.V., Mironyuk I.F. Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas. *Colloids and Surf. A.* 1998, 134(3): 257–263.
 6. Gun'ko V.M., Turov V.V., Gorbyk P.P. *Voda na mezhfaznoj granycе.* Kyiv: Nauk. dumka, 2009 [in Russian].
 7. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena.* N.-Y.: Taylor & Francis, 2013.
 8. Turov V.V., Gun'ko V.M. *Klasteryzovannaja voda y puty ee yspol'zovanyja.* Kyiv: Nauk. dumka, 2011 [in Russian].
 9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic Interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005, V. 118: 125–172.
 10. Aksnes D.W., Kimtys L. Characterization of mesoporous solids by ^1H NMR. *Sol. St. Nucl. Magnetic Resonance.* 2004, V. 25: 146–163.
 11. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential. *Progr. NMR.* 2009, V. 54: 97–122.
 12. Kinney, D.R., Chaung I-S., Maciel G.E. Water and the Silica Surface As Studied by Variable Temperature High Resolution ^1H NMR. *J. Am. Chem Soc.* 1993, V. 115: 6786–6794.
 13. *Termodynamycheskye svojstva yndyvudual'nih veshhestv.* Pod red. V.P. Glushko. Moskva: Nauka, 1978 [in Russian].
 14. Chaplin M.F. A proposal for structuring of water. *Biophys. Chem.* 1999, V. 83: 211–221.
 15. Wiggins P.M. Role of water in some biological processes. *Microbiol. Rev.* 1990, V. 54: 432–439.
 16. Wiggins P.M. High end low density water in gel. *Progr. Polim. Sci.* 1995, V. 20: 1121–1163.
 17. Wiggins P.M. High and low density intracellular water. *Coll. Mol. Biol.* 2001, V. 47: 735–744.
 18. Chaplin M. Water structuring at colloidal surfaces. *Surface Chemistry In. Surface Chemistry in Biomedical and environmental Science.* Ed. J. Blitz and V. Gun'ko. NATO Security Through Science Series, Springer, 2006: 1–10.

В.В. Туров, Т.В. Крупская, В.Н. Барвинченко,
Н.А. Липковская, Е.В. Юхименко, Н.Т. Картель

Институт химии поверхности
им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

МЕХАНИЗМ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ
НАНОКОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМЫ «ЭКОСТИМ»
ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН

Методом низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии в воздушной среде изучено состояние воды в гидратированном порошке KCl , композитной системе $\text{KCl}/\text{AM1}/\text{H}_2\text{O}$ и с добавлением гидрофобных органических веществ. Обнаружено, что в композитной системе, которая состоит с гидратированного порошка соли хлорида калия и гидрофобного нанокремнезема AM1-300, присутствие гидрофобных наночастиц существенно увеличивает связывание воды с поверхностью. В результате содержание воды в композите значительно выше, чем в порошках минеральных удобрений. При контакте композитной системы $\text{KCl}/\text{AM1}/\text{H}_2\text{O}$ с гидрофобным веществом, имитирующим гидрофобные участки поверхности семян, наблюдается дополнительный рост связывания межфазной воды, которое, вероятно, происходит благодаря выигрышу в свободной энергии в результате дробления кластеров воды в наноразмерных системах, имеющих гидрофобные и гидрофильные составляющие.

Ключевые слова: ЯМР-спектроскопия, сильно- и слабосвязанная вода, кластеры воды, гидрофобные вещества, минеральные удобрения, семена.

V.V. Turov, T.V. Krupskaya, V.M. Barvinchenko,
N.A. Lipkovska, Ye.V. Yukhymenko, M.T. Kartel

Chuiko Institute of Surface Chemistry
of NAS of Ukraine, Kyiv

PROTECTIVE ACTION MECHANISM
OF «EKOSTYM» NANOCOMPOSITE
FOR PRESOWING TREATMENT OF THE SEEDS

The state of the water in the KCl hydrated powder and $\text{KCl}/\text{AM1}/\text{H}_2\text{O}$ composite system in the air with the addition of hydrophobic organic compounds was studied by low temperature ^1H NMR spectroscopy. It was founded that presence of hydrophobic nanoparticles in composite system consisting of KCl hydrated salts powder and AM1-300 hydrophobic nanosilica (stimulating and protective nanocomposite system «Ekostym» analogue) significantly increases water binding to the surface. As a result water retention in the composite is significantly higher than in powder fertilizers. There is an additional increase in water inter facial binding when $\text{KCl}/\text{AM1}/\text{H}_2\text{O}$ composite system contacts with hydrophobic substance that mimics the hydrophobic surface areas of seeds. It is probably due to free energy gain in the result of splitting water clusters in nanoscale systems with hydrophobic and hydrophilic components.

Keywords: ^1H NMR spectroscopy, strongly- and weakly bound water, water clusters, composite system, mineral fertilizers, seeds.

Стаття надійшла до редакції 02.02.15