

## ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕРІВ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ

Л.С. Андрійко<sup>1</sup>, Н.В. Гузенко<sup>1</sup>, В.І. Зарко<sup>1</sup>, О.В. Гончарук<sup>1</sup>,  
В. Януш<sup>2</sup>, Є. Шкварек<sup>2</sup>, В.М. Гунько<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, andriukolyuda@gmail.com

<sup>2</sup>Люблінський університет ім. М. Кюрі-Склодовської  
пл. М. Кюрі-Складовської, 3, Люблін, 20031, Польща

*В роботі методом лазерної кореляційної спектроскопії встановлено, що процес агрегації наночастинок в водних суспензіях високодисперсних оксидів залежить від рН та іонної сили розчину, будови поверхні оксидів та їх адсорбційного модифікування полімерами. Показано, що адсорбція полівінілового спирту та полівінілпіролідону на поверхні кремнезему викликає збільшення ефективного діаметру частинок. Модифікування поверхні кремнезему лецитином приводить до збільшення розмірів агрегатів кремнезему від 48 до 74 нм у фізіологічному розчині. При цьому розміри модифікованих лецитином агрегатів кремнезему залишаються значно меншими, ніж розміри везикул лецитину при даних значеннях рН водного середовища (427 нм). Це свідчить про руйнування первинних структур (везикул) лецитину та утворення мономолекулярного покриття наночастинок кремнезему. Модифікування поверхні кремнезему низькомолекулярними полімерами (поліетиленгліколь) суттєво не впливає на процес агрегування.*

### Вступ

Нанокремнезему характеризуються структурною ієрархією, починаючи від первинних частинок (наприклад, 5–15 нм для А-300 і 15–100 нм для А-50), які утворюють агрегати (< 1 мкм) і агломерати агрегатів (>1 мкм). Обробка ультразвуком водних суспензій пірогенного кремнезему або взаємодія з полімерами веде до руйнування частини вторинних частинок до первинних і формування нових вторинних частинок як гібридних агрегатів в результаті коагуляції макромолекул і твердих наночастинок [1–3].

При дослідженні структури водних суспензій високодисперсних оксидів необхідно враховувати її залежність не тільки від вихідної будови (морфології) оксидів, але і від їх агрегативної стабільності, яка обумовлена природою і концентрацією оксидів, рН та іонною силою розчинів. Дисперсійна складова взаємодії залежить від оксидної матриці, а електростатична чи структурна складові розклинюючого тиску визначаються поверхневими властивостями, рН і концентрацією іонів у розчині, що впливають на будову подвійного електричного шару і гідратної оболонки навколо частинок [1–4]. У випадку адсорбції полімерів додається стерична складова, яка змінює баланс сил взаємодії між частинками, що суттєво впливає на дисперсність водних суспензій. Тому важливим є з'ясування питання про зміну дисперсності водних суспензій пірогенних оксидів в результаті адсорбції полімерів порівняно з індивідуальними оксидами. Взаємодія з водою призводить до часткового руйнування міжагрегатних зв'язків вихідних пірогенних оксидів. Додатковою обробкою (наприклад, ультразвуковою, УЗ) можна зруйнувати зв'язки не тільки між агрегатами в суспензії, а також і між первинними частинками в агрегатах [3]. Проте присутність полімерів може суттєво змінювати ці процеси.

Методом, який дозволяє здійснювати контроль дисперсності як вихідних, так і модифікованих пірогенних оксидів, є лазерна кореляційна спектроскопія (ЛКС) [5–7]. Метод ЛКС, після перерахунку вихідних даних за допомогою відповідних програм, дозволяє всебічно охарактеризувати структуру суспензій пірогенних оксидів. Найбільш повну інформацію про їх структуру можна одержати з розподілу частинок за розміром відносно їх кількості ( $N$ ), об'єму ( $V$ ) та інтенсивності розсіяного світла ( $I$ ), на якому, зазвичай, ми спостерігали декілька піків, що відповідають первинним частинкам і одному чи більше видам агрегатів і агломератів. Для загального аналізу дисперсної системи використовується поняття ефективного діаметра ( $D_{ef}$ ). Цей параметр являє собою середнє значення діаметра частинок в дисперсії і дозволяє спрощено оцінити зміну розмірів агрегатів в процесі обробки чи старіння. Оскільки метод УЗ диспергування широко застосовується і має більшу ефективність порівняно з механічним перемішуванням, його було обрано для вирішення задачі руйнування вторинних структур в дисперсіях.

### Експеримент

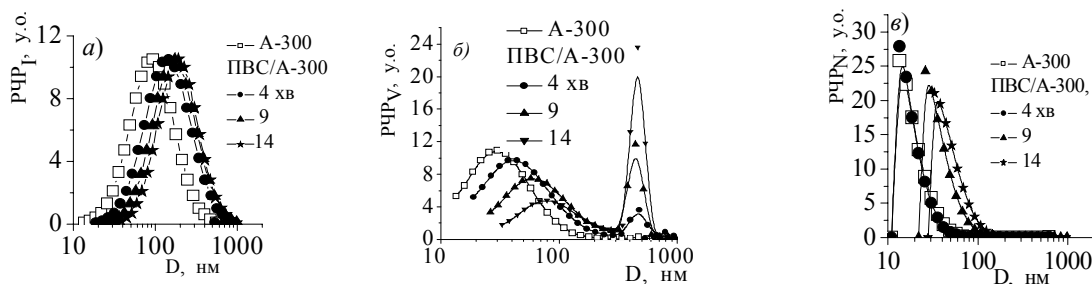
В дослідженнях було використано високодисперсні кремнезем (А-300,  $S_{пит} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та алюмокремнеземи АК1, АК3 і АК8 ( $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1, 3, 8\%$ ,  $S_{пит} = 207, 188$  та  $308 \text{ м}^2/\text{г}$ , відповідно), синтезовані на Калуському заводі ІХП ім. О.О. Чуйка НАНУ. Як модифікатори застосували полівініловий спирт, ПВС (ПО „Стірол”, м. Северодонецьк) з молекулярною масою  $43 \pm 7 \text{ кДа}$ , полівінілпіролідон, ПВП (Болоховський хіткомбінат синтетичних напівпродуктів та вітамінів) з молекулярною масою  $12,6 \pm 2,5 \text{ кДа}$ , поліетиленгліколь, ПЕГ, з молекулярною масою  $35 \text{ кДа}$  (Fluka) та лецитин (холінфосфогліцерид,  $M \approx 770$ ).

Для досліджень водних суспензій високодисперсних оксидів використовували прилад Zetasizer 3000 (фірма „Малверн Інструментс”, Великобританія, довжина хвилі  $\lambda = 633 \text{ нм}$  і кут розсіювання  $90^\circ$ ). Точність визначення розмірів частинок і відтворюваність складають  $\pm (1-2)\%$  для монодисперсних зразків. Суспензії пірогенних оксидів різної концентрації ( $C = 0,001 \dots 5\%$  мас.) готували на деіонізованій дистильованій воді з застосуванням ультразвукового диспергування (диспергатор Sonicator “Misonix Inc.”;  $22 \text{ кГц}$ ,  $500 \text{ Вт}$ ).

Для проведення вимірів і обробки одержаних результатів була використана комп'ютерна програма фірми „Малверн Інструментс”, яка виходить з того, що частинки є сферичними.

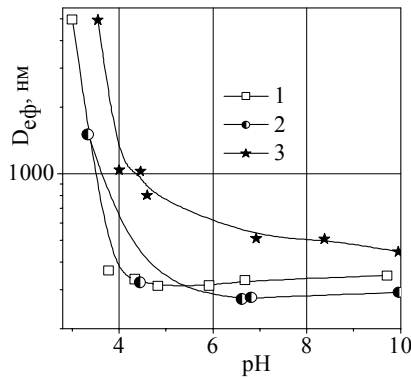
### Результати та їхнє обговорення

Розподіл частинок за розміром водних суспензій ( $C_{суп} = 0,1\%$  мас.) вихідного А-300 та після адсорбції на його поверхні полівінілового спирту наведено на рис. 1. З рисунка видно, що в суспензії присутні як первинні частинки (діаметром близько  $10-15 \text{ нм}$ ), так і агрегати ( $50-500 \text{ нм}$ ) та агломерати ( $> 0,5 \text{ мкм}$ ).



**Рис. 1.** Розподіл частинок за розмірами (PDR) відносно інтенсивності (а) розсіяного світла, об'єму (б) та числа (в) частинок в водних суспензіях вихідного кремнезему А-300 та після адсорбції ПВС протягом 4, 9, та 14 хв.

Аналіз даних ЛКС вказує на збільшення розмірів вторинних частинок при взаємодії ПВС з поверхнею кремнезему впродовж досить короткого часу 4-14 хв (рис. 1). Цей ефект можна пояснити тим, що одна макромолекула (ступінь полімеризації  $\sim 10^3$ , довжина  $\sim 250$  нм) може взаємодіяти з кількома наночастинками, оскільки довжина молекули значно більша за діаметр наночастинок. Кількість частинок, що взаємодіють з однією молекулою ПВС, зростає з часом, оскільки швидкість утворення зв'язків перевищує швидкість їх руйнування.

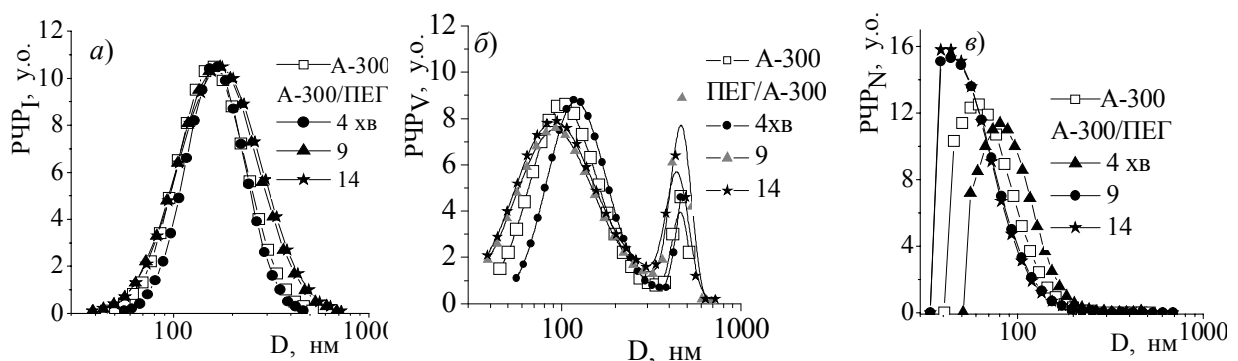


**Рис. 2.** Залежність ефективного діаметру частинок АК ( $C_{\text{сусп}}=0,1$  мас. %), модифікованих ПВС, від pH: 1 – АК1, 2 – АК3, 3 – АК8.

Адсорбція ПВС у кількості, що дорівнює ємності моношару, на поверхні пірогенних алюмокремнеземів призводить до утворення великих агломератів в кислому середовищі при  $\text{pH} \leq 3,5$  (рис. 2). Оскільки в цій області pH густина поверхевого заряду мала, то відштовхування частинок практично відсутнє. Підвищення pH середовища стабілізує  $D_{\text{ef}}$  для систем АК-ПВС внаслідок зростання негативного заряду поверхні. При цьому ефективний діаметр частинок для системи АК8-ПВС вдвічі більший, ніж  $D_{\text{ef}}$  для систем АК1(АК3)-ПВС (рис. 2), що можна пояснити різною будовою поверхні і різною концентрацією сильноокислих поверхневих центрів, взаємодія яких з ПВС

найбільша за рахунок утворення міцних водневих зв'язків.

Порівнюючи розподіл частинок за розміром вихідного кремнезему А-300 та після адсорбції поліетиленгліколю на його поверхні в водному середовищі ( $C_{\text{А-300}} = 0,1$  % мас.), (рис. 3), неважко побачити, що система А-300-ПЕГ є більш стабільною в часі, ніж у випадку адсорбції ПВС. Це можна пояснити тим, що молекули ПЕГ приблизно у 20 разів коротші за молекули ПВС, тобто їх розміри близькі до розмірів первинних частинок А-300, і тому одна молекула ПЕГ може взаємодіяти з однією-двома наночастинками кремнезему. Окрім того, молекули ПЕГ у кілька разів слабше взаємодіють між собою (дисперсійні та диполь-дипольні взаємодії), ніж молекули ПВС, оскільки останні здатні утворювати між собою ще й міцні водневі зв'язки.

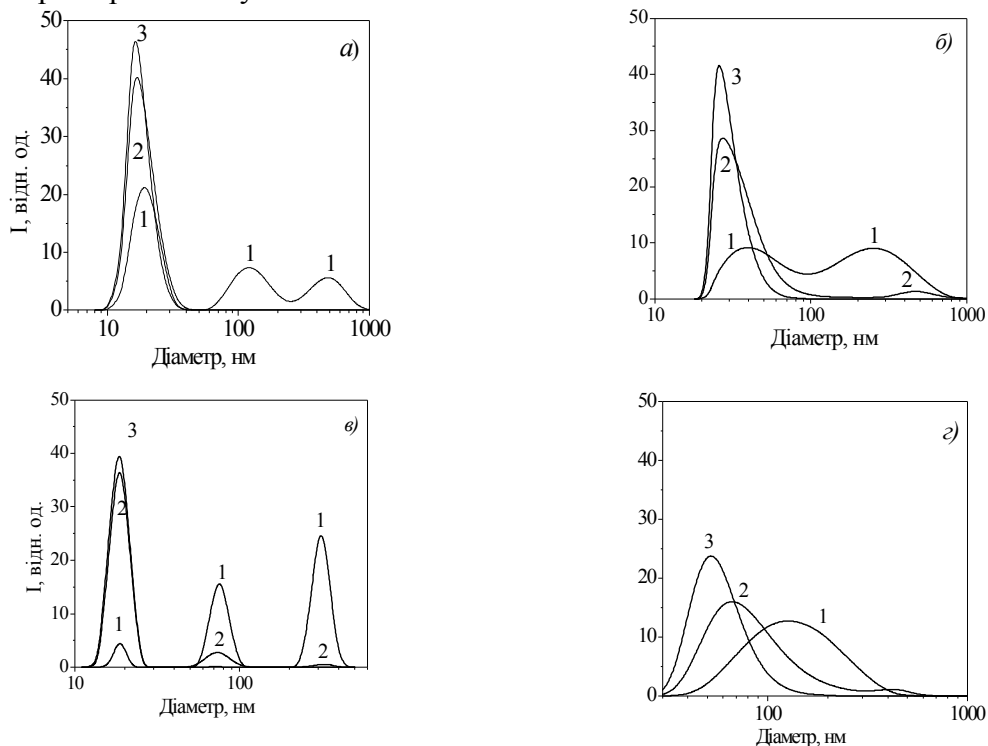


**Рис. 3.** Розподіл частинок за розмірами у водних суспензіях вихідного кремнезему А-300 та після адсорбції ПЕГ (2 кДа) протягом 4, 9 та 14 хв щодо: а – інтенсивності розсіяного світла, б – об'єму частинок, в – числа частинок.

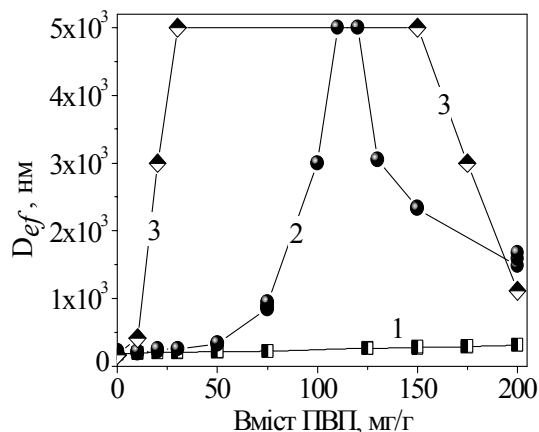
З точки зору фізико-хімічної механіки водні дисперсії оксидів належать до ліофобних систем, для яких характерні процеси агрегування з часом і при зменшенні концентрації твердої фази [8]. Усі ці властивості притаманні досліджуваним суспензіям високодисперсного кремнезему. При зберіганні та при розведенні водних суспензій кремнезему величина ефективного діаметра зростає. Введення в суспензію хлористого натрію значно прискорює цей процес, про що свідчать також зміни розподілу числа частинок за розмірами та молекулярно-масового розподілу [9].

Після адсорбції полівінілпіролідону відбувається посилення міжчастинкових взаємодій в водних дисперсіях кремнезему (особливо в присутності хлористого натрію). Це повинно призвести до посилення процесу агрегування в суспензіях. Дійсно, введення у суспензію полівінілпіролідону супроводжується зсувом максимуму кривої розподілу частинок за розмірами у бік більших значень (рис. 4). Після адсорбції ПВП понад 100 мг/г в 3% і 25 мг/г в 5%-ній водних суспензіях кремнезему (у випадку 1%-ної суспензії на розчині NaCl вже при вмісті ПВП понад 10 мг/г) розсіювання світла стає настільки великим, що його неможливо виміряти (рис. 5). Очевидно, що це обумовлено процесами гелеутворення, які відбуваються саме в таких умовах.

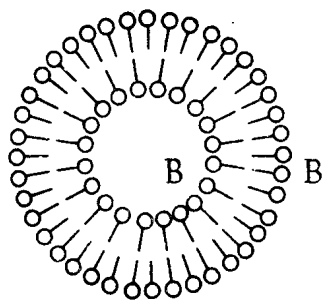
Але подальша адсорбція полімера призводить до послаблення міжчастинкових взаємодій, як це було показано реологічними дослідженнями [10], тому розміри агрегатів знову починають зменшуватися (рис. 4 в і 5). Слід відмітити, що модифікування полівінілпіролідонем впливає не тільки на розміри агрегатів, але й також на їх однорідність. Було виявлено, що у певних умовах не тільки розподіл частинок за розмірами, але й РЧР за інтенсивністю розсіяного світла стають мономодальними, внаслідок чого значення середнього ( $D_{ср}$ ) і ефективного ( $D_{ef}$ ) діаметру частинок майже співпадають (рис. 4 з). Це свідчить про дуже високий рівень однорідності одержаної водної дисперсії кремнезему.



**Рис. 4.** Залежність характеристик суспензій кремнезему А-300 від вмісту ПВП: *а* – 3% водна суспензія, вміст ПВП 10 мг/г; *б* – 3% водна суспензія, вміст ПВП 50 мг/г; *в* – 3% водна суспензія, вміст ПВП 150 мг/г; *з* – 1% суспензія в 0,9%-му водному розчині NaCl, вміст ПВП 10 мг/г, 1 – розподіл інтенсивності розсіяного світла від розміру частинок; 2 – молекулярно-масовий розподіл частинок; 3 – розподіл числа частинок за розмірами.



**Рис. 5.** Залежність ефективного діаметра частинок в водних суспензіях кремнезему А-300 від вмісту полівінілпіролідону: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5%-ні суспензії.



**Рис. 6.** Будова везикули.

Зумовлює їх тенденцію концентруватись на межі поділу фаз, занурюючи гідрофільну частину в воду та ізолюючи від води гідрофобну. Така тенденція визначає їх поверхневу активність, тобто здатність адсорбуватись на межі поділу вода – повітря (рис. 7, а) або вода – масло (рис. 7, б), змочувати поверхню гідрофобних тіл (рис. 7, в), утворювати структури типу мильних плівок (рис. 7, г) або ліпідних мембран (рис. 7, д).

Із зростанням довжини гідрофобного ланцюга їх поверхнева активність збільшується і, відповідно, посилюється їх особлива поведінка в розчині. Найбільш помітно це проявляється для ПАР з числом атомів вуглецю в ланцюзі  $n_C = 10 \dots 20$ . Для таких ПАР характерним є оптимальний баланс гідрофільних та гідрофобних властивостей. При малих концентраціях вони утворюють істинні розчини, диспергуючись до окремих молекул (або іонів). Але з ростом концентрації двоякість властивостей молекул таких дифільних речовин призводить до самоасоціації їх в розчині, результатом чого є утворення колоїдних агрегатів – міцел.

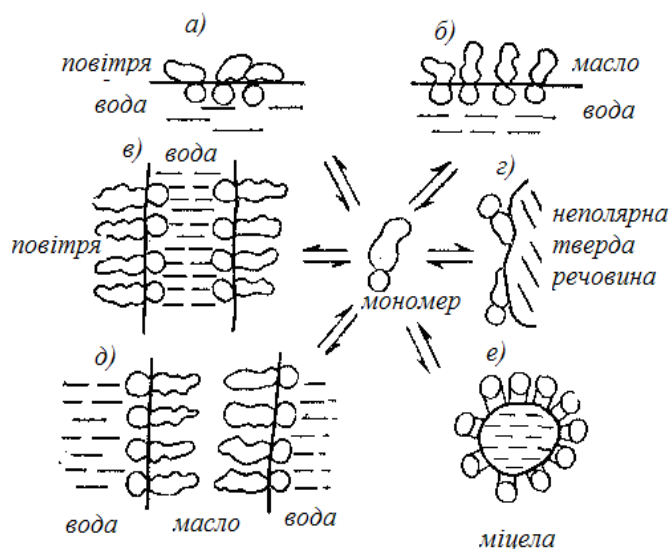
За сучасними уявленнями міцелами називають агрегати з довголанцюгових дифільних молекул або іонів ПАР, що утворюються самочинно в їх розчинах при певній концентрації, яка залежить від природи полярної групи та особливо від довжини ланцюга молекули. Утворення міцел відбувається при кооперативному зв'язуванні між собою мономерів при концентраціях, що перевищують критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) [12–13].

ККМ має межу, нижче якої міцели практично не утворюються, а вище якої практично вся ПАР утворює міцели. Найважливішими ознаками міцелоутворення є (i) досить низьке значення ККМ; (ii) відсутність при концентраціях, рівних або вище ККМ, асоціатів з числами агрегації, значно меншими середнього (якщо середній ступінь агрегації ПАР  $q = 50$ , то міцели з  $q = 20 - 30$  практично не утворюються); (iii) різке зростання ступеня агрегації в області ККМ і його незмінність при подальшому збільшенні концентрації ПАР; чим більше  $q$ , тим вище кооперативність процесу міцелоутворення і тим в більш вузькому концентраційному інтервалі лежить ККМ.

Лецитин є поверхнево активною речовиною (ПАР) з двома вуглеводневими ланцюгами, тому в області критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) – області концентрації ПАР, при якій в її розчині утворюється велика кількість міцел, що знаходяться в термодинамічній рівновазі з молекулами (іонами) і різко змінюються деякі властивості розчину – його молекули можуть утворювати везикули в формі подвійного шару дифільних молекул (плоского чи сферичного) з вуглеводневими ланцюгами всередині шару і полярними «голівками» зовні, оберненими до води (рис. 6) [11, 12].

Дифільність молекул ПАР – характерна особливість їх будови, що надає цим молекулам особливі властивості і зумовлює їх тенденцію концентруватись на межі поділу фаз, занурюючи гідрофільну частину в воду та ізолюючи від води гідрофобну. Така тенденція визначає їх поверхневу активність, тобто здатність адсорбуватись на межі поділу вода – повітря (рис. 7, а) або вода – масло (рис. 7, б), змочувати поверхню гідрофобних тіл (рис. 7, в), утворювати структури типу мильних плівок (рис. 7, г) або ліпідних мембран (рис. 7, д).

Важливим наслідком цих ознак є той факт, що при ККМ (і дещо вище) міцели ПАР практично монодисперсні, а концентрація міцелоутворення ПАР майже постійна.



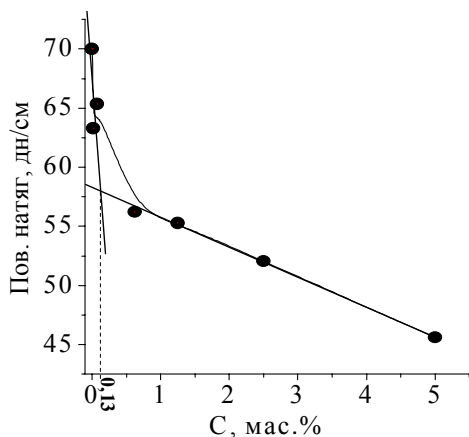
**Рис. 7.** Ілюстрація поверхневої активності дифільних речовин та їх здатності до міцелоутворення: *a* – поверхня поділу повітря – вода; *б* – поверхня поділу масло – вода; *в* – плівки мила (утворення організованих структур); *г* – адсорбція на неполярних поверхнях; *д* – утворення бішару (модель мембрани); *е* – міцелоутворення [12].

При дослідженні властивостей розчинів ПАР експериментально отримують залежність поверхневого натягу від концентрації. Для визначення поверхневого натягу розчинів лецитину використовували метод максимального тиску в газовій бульбашці (тензіометр Ребіндера). Метод полягає в тому, що в розчин через капіляр вдувається повітряна бульбашка і експериментально визначається тиск повітря, необхідний для відриву бульбашки від капіляру і на основі якого потім проводять розрахунки коефіцієнта поверхневого натягу. В основі розрахункової формули лежить той факт, що в момент відриву бульбашки тиск газу дорівнює сумі виштовхувальної сили, що діє на бульбашку (сила Архімеда) і надлишкового тиску всередині бульбашки, що створюється поверхневим натягом  $2\sigma/R$ , тобто коефіцієнт ( $\sigma$ ) розраховується із формули:

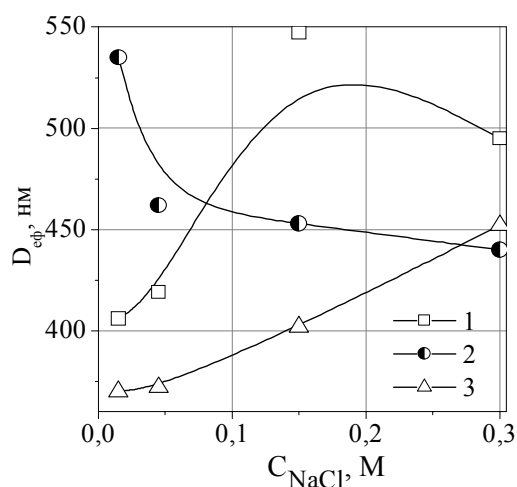
$$P = (\rho - \rho_{\text{пов}})gH + 2\sigma/R,$$

де  $\rho$  – питома густина рідини, що досліджується,  $\rho_{\text{пов}}$  – питома густина повітря,  $g$  – прискорення вільного падіння,  $R$  – радіус капіляра,  $H$  – глибина занурення капіляра в рідину. З одержаної залежності поверхневого натягу розчинів лецитину від концентрації було визначено ККМ лецитину, яка становить  $0,13 \pm 0,03$  % мас. (рис. 8).

Відомо, що лецитин є одним основних компонентів біологічних мембран, тому його адсорбція на поверхні кремнезему повинна була б пригнічувати гемолітичну активність вихідного кремнезему. Оскільки тест на біосумісність проводиться з елементами крові, а саме з еритроцитами, які можуть існувати лише в фізіологічному розчині, то було проведено дослідження розподілу за розмірами везикул лецитину ( $C_{\text{л}} = 0,09$  % мас.) та суспензії кремнезему, модифікованого лецитином, в розчині електроліту (NaCl) (рис. 9 і 10).

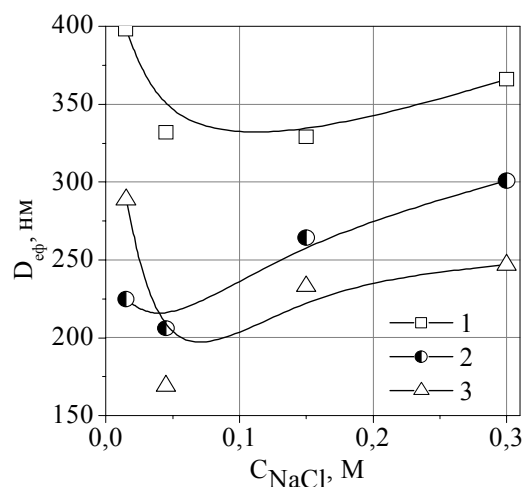


**Рис. 8.** Залежність поверхневого натягу від концентрації водного розчину лецитину.



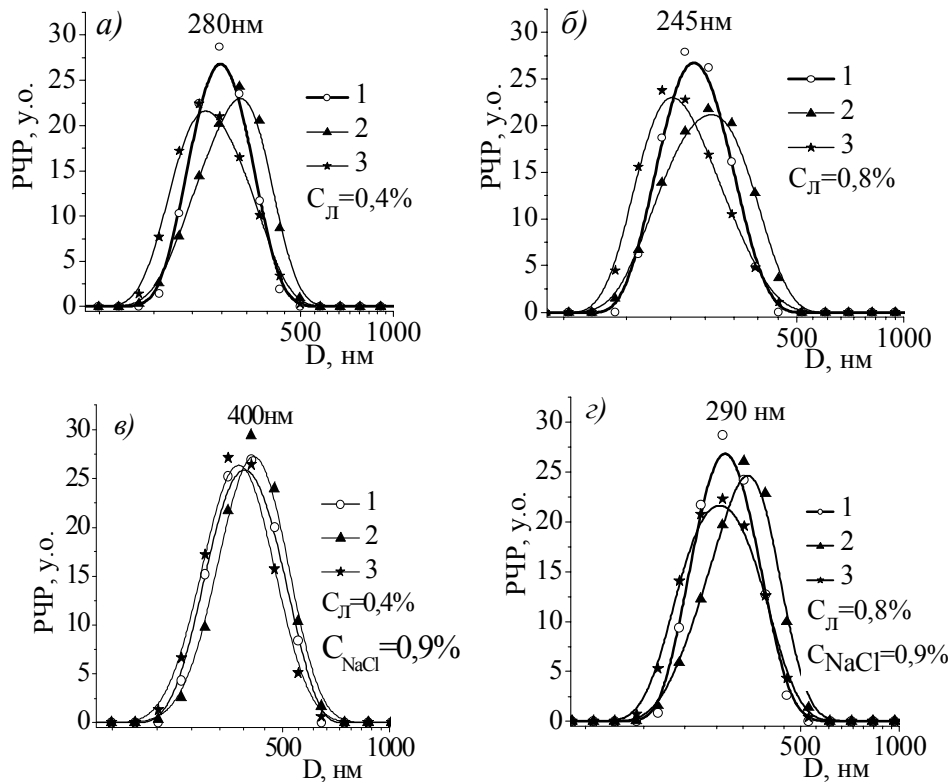
**Рис. 9.** Залежність ефективного діаметра структур лецитину ( $C_L=0,09\%$ ) у водному розчині NaCl при рН: 1 –  $\Delta$ рН 2,6-3,2; 2 –  $\Delta$ рН 4,7-4,8; 3 –  $\Delta$ рН 8,1-8,8.

Результати вимірювань ефективного діаметра (який відповідає середньому розміру везикул лецитину в суспензії) молекул лецитину та  $D_{ef}$  в системі А-300–лецитин (рис. 9 і 10) свідчать, що дисперсність систем А-300–лецитин–вода (I, рис. 10) та вода–лецитин (II, рис. 9) залежить від рН середовища, але при всіх значеннях рН дисперсність системи (I) більша, ніж системи (II). Це вказує на те, що в системі (I) існування окремих везикул лецитину є малоймовірним і всі молекули лецитину знаходяться на поверхні кремнезему в адсорбованому стані.



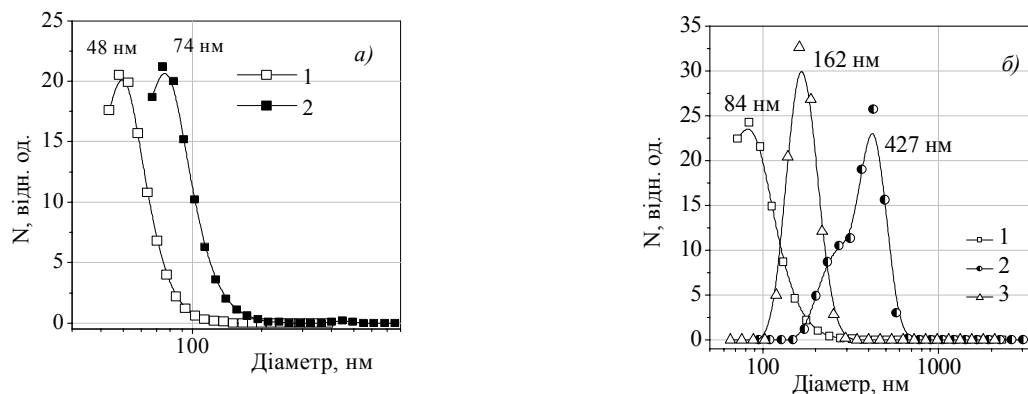
**Рис. 10.** Залежність ефективного діаметра системи «А-300-лецитин» (180 мг/г), у водному розчині NaCl при рН: 1 –  $\Delta$ рН 2,6-3,2; 2 –  $\Delta$ рН 4,7-4,8; 3 –  $\Delta$ рН 8,1-8,8.

Дослідження розподілу за розмірами везикул лецитину (концентрація лецитину 0,4 та 0,8 % мас.) у водному та фізіологічному розчинах показали (рис. 11), що, по-перше, розміри везикул лецитину більші в розчині електроліту, ніж у водному середовищі при  $C_L = const$ . По-друге, зі збільшенням концентрації лецитину середній розмір його везикул зменшується як у водному, так і в фізіологічному розчині (рис. 11). Це пов'язано з тим, що додавання електроліту в розчин ПАР завжди зменшує величину ККМ. Електроліт частково дегідратує полярні групи іонів ПАР, оскільки зв'язує воду за рахунок гідратації своїх іонів. Зниження гідратації іонів ПАР підвищує їх схильність до асоціації. Доданий електроліт також знижує ефективний ступінь дисоціації поверхнево-активного елементу, як в істинному розчині, так і в міцелярному стані. Збільшення схильності до міцелоутворення проявляється у зростанні розміру міцел під дією електролітів [12].



**Рис. 11.** Розподіл за розмірами структур лецитину у водному (а, б) та фізіологічному розчинах (в, з) при  $C_{\text{л}} = 0,4\%$  (а, в) та  $C_{\text{л}} = 0,8\%$  (б, з) щодо: 1 – інтенсивності розсіяного світла, 2 – об’єму, 3 – числа частинок.

Дослідження розподілу везикул лецитину за розміром в фізіологічному розчині в залежності від рН показують, що їх розміри є найбільшими поблизу точки нульового заряду ( $\text{pH}(\text{ТНЗ}_{\text{лецитин}}) 4,8$ ), де молекули лецитину мають найменший абсолютний заряд (рис. 12). Збільшення величини абсолютного заряду молекул лецитину в розчині електроліту призводить до зменшення розмірів везикул (рис. 12, б, криві 1, 3). Але навіть найменший розмір везикул перевищує розмір агрегатів кремнезему (рис. 12, а).



**Рис. 12.** Розподіл кількості частинок за розміром у фізіологічному розчині: а) 1 – А-300 (рН 4,14), 2 – А-300–лецитин (рН 3,8; вміст лецитину – 0,5 ємності моношару) ( $C_{\text{окс}} = 0,1\%$  мас.); б) структур лецитину при рН: 1 – 3,17, 2 – 4,87, 3 – 8,82.

Модифікування поверхні кремнезему лецитином навіть у кількості, що відповідає половині ємності моношару, приводить до збільшення розмірів агрегатів кремнезему (рис. 12, а). Але їх розміри залишаються меншими, ніж розміри везикул лецитину при даних значеннях рН (рис. 12, а, крива 2). Зміни розмірів агрегатів можуть відбуватися як



за рахунок утворення адсорбційного шару лецитину на поверхні кремнезему (при взаємодії лецитину з  $\equiv\text{SiOH}$ -групами поверхні), так і за рахунок агрегації модифікованих лецитином первинних частинок кремнезему. Оскільки довжина молекули лецитину в розгорнутому стані  $\approx 5$  нм, а приріст розміру агрегатів кремнезему, модифікованого лецитином, становить  $\approx 26$  нм, то очевидно, що при адсорбції лецитину на поверхні кремнезему в суспензії мають місце обидва процеси.

## Висновки

В результаті проведених досліджень показано, що адсорбція полівінілового спирту на поверхні алюмокремнеземів призводить до зменшення агрегативної стабільності їх водних суспензій при низьких величинах рН внаслідок зменшення поверхневого заряду. Адсорбція ПЕГ, довжина молекул якого приблизно у 20 разів менша за довжину ПВС, стабілізує дисперсії. Ці відмінності обумовлені тим, що кожна молекула ПВС може утворювати зв'язки з кількома наночастинками оксидів і утворювати більш міцні зв'язки з іншими молекулами ПВС, ніж ПЕГ.

Методом максимального тиску в газовій бульбашці з використанням тензіометра Ребіндера одержано залежність поверхневого натягу розчинів лецитину від концентрації, на основі якої було розраховано критичну концентрацію міцелоутворення лецитину. Вона становить  $0,13 \pm 0,03$  % мас. Встановлено, що в межах половинного заповнення ємності моношару на поверхні кремнезему лецитин утворює мономолекулярне покриття без утворення везикул.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що процес агрегації наночастинок в водних дисперсіях наноксидів залежить як від рН середовища, так і від адсорбційного модифікування поверхні полімерами і присутності електролітів. Їхній вплив відбувається через зміну природи міжчастинкових взаємодій і надає великі можливості для регулювання структурно-механічними властивостями водних дисперсій наноксидів.

Роботу виконано за підтримкою Європейського Союзу, 7 Рамкової програми (проект IRSES Compositum No 230790).

## Література

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наук. думка, 2003. – 415 с.
2. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: 2001. – Ч. 1–2. – 1236 с.
3. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspensions of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // *Adv. Colloid. Int. Sci.* – 2001. – V. 91, N 1. – P. 1–112.
4. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. Structural and adsorptive characteristics of fumed silicas in different media in: *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications* / Ed. H.E. Bergna.– Salisbury: Taylor & Francis LLC, 2005. – P. 499–530.
5. Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. – Киев: Наук. думка, 1987. – 256 с.
6. Спектроскопия оптического смещения и корреляции фотонов / Под ред. Г. Камминга, Э. Пайка. – Москва: Мир, 1978. – 584 с.
7. Gun'ko V.M., Klyueva A.V., Levchuk Y.N., Leboda R. Photon correlation spectroscopy investigations of proteins // *Adv. Colloid Int. Sci.* – 2003. – V. 105. – P. 201–328.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1982. – 400 с.
9. Гузенко Н.В., Воронина О.Е., Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф. Влияние модифицирования поливинилпирролидоном на вязкость водных суспензий высокодисперсного кремнезёма // *Хим.-фарм. журнал.* – 2001. – Т. 35, № 1. – С. 46–49.

10. Guzenko N.V., Pachovchyshin S.V., Voronin E.F., Kapshtyk D.N. Study of the polyvinylpyrrolidone effect on the viscosity of aqueous suspensions of high-disperse silica // XII Intern. conf. "Surface forces". - Zvenigorod (Russia), 2002. – P. 108.
11. Hancer M., Patist A., Kean R.T., Muralindhara H.S. Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces in nonaqueous media // J. Colloids Surf. A: – 2002. – V. 204. – P. 31–41.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1974. – 350 с.
13. Буканова Е.Ф. Коллоидная химия ПАВ. Ч. 1. Мицеллообразование в растворах ПАВ. – Москва: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 80 с.

### **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРОВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ**

**Л.С. Андрийко<sup>1</sup>, Н.В. Гузенко<sup>1</sup>, В.И. Зарко<sup>1</sup>, О.В. Гончарук<sup>1</sup>, В. Януш<sup>2</sup>,  
Е. Шкварек<sup>2</sup>, В.М. Гунько<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

<sup>2</sup>*Люблинский университет им. М. Кюри-Склодовской  
пл. М. Кюри-Склодовской, 3, Люблин, 20031, Польша*

*В работе методом лазерной корреляционной спектроскопии установлено, что процесс агрегации наночастиц в водных суспензиях высокодисперсных оксидов зависит от pH и ионной силы растворов и адсорбционного модифицирования поверхности полимерами. Показано, что адсорбция поливинилового спирта и поливинилпирролидона на поверхности кремнезема вызывает увеличение эффективного диаметра частиц. Модифицирование поверхности кремнезема лецитином приводит к увеличению размеров агрегатов кремнезема от 48 до 74 нм в физиологическом растворе. При этом размеры модифицированных лецитином агрегатов кремнезема остаются значительно меньшими, чем размеры везикул лецитина при данных значениях pH водной среды. Это свидетельствует о разрушении первичных структур (везикул) лецитина и образовании мономолекулярного покрытия. Модифицирование поверхности кремнезема низкомолекулярными полимерами (полиэтиленгликоль) существенно не влияет на процесс агрегирования.*

### **INFLUENCE OF POLYMERS NATURE ON STRUCTURIZATION OF HIGHLY DISPERSED OXIDES**

**L.S. Andriyko<sup>1</sup>, N.V. Guzenko<sup>1</sup>, V.I. Zarko<sup>1</sup>, E.V. Goncharuk<sup>1</sup>, W. Janusz<sup>2</sup>,  
E. Skwarek<sup>2</sup>, V.M. Gun'ko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*

*17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

<sup>2</sup>*Maria Curie-Skłodowska University*

*sq. Maria Curie-Skłodowska, 3, Lublin, 20031, Poland*

*According to photon correlation spectroscopy data, nanoparticle aggregation in aqueous suspensions of highly disperse oxides depends on pH and ionic strength of the solution and on adsorption modification of the surface by polymers. It was shown that the adsorption of polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone on silica surface caused an increase in the effective diameter of particles. The modification of silica surface with lecithin led to an increase in the size of aggregates in physiological solution from 48 to 74 nm. However, these sizes were considerably smaller than the sizes of lecithin vesicles at the same pH values. It testifies about the destruction of the primary structures of lecithin (vesicles) after the formation of monomolecular coverage on the oxide surfaces. The surface modification of silica with low molecular weight polymers (polyethylene glycol) had no significant effect on the aggregation process.*