

ВЗАЄМОДІЯ ЛЕЦИТИНУ З ПОВЕРХНЕЮ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ

Л.С. Андрійко¹, М.Л. Малишева², В.І. Зарко¹, В.М. Гунько¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, andriyko@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна

Досліджено адсорбцію лецитину на поверхні високодисперсних оксидів (ВДО). Методом ІЧ-спектроскопії встановлено ступінь взаємодії адсорбату з силанольними групами поверхні ВДО. Методом термогравиметрії доведено незворотність адсорбції лецитину на поверхні ВДО (у кількості, що відповідає ємності моношару). Методом термостимульованої деполаризації (ТСД) встановлено, що адсорбція лецитину на поверхні ВДО впливає на будову кластерів води на межі поділу фаз ВДО-вода, що визначається, насамперед, природою адсорбату. Спостерігається формування тих же кластерів води, що утворюються в чистому 3%-ному розчині адсорбату (кластерів з низьким числом водневих зв'язків при $n_H \approx 2$ і $T_{\text{макс}} = 120$ К), і нанодоменів об'ємної води ($n_H \approx 4$, $T = 200 \dots 220$ К). Показано, що густина поверхневого заряду $A-300$ (σ_{A-300}) змінюється в результаті адсорбції лецитину – в діапазоні рН 3:10 поверхня набуває негативного заряду. Але при рН > 9 $\sigma_{A-300\text{-лецитин}}$ значно менше, ніж σ_{A-300} .

Вступ

Високодисперсні оксиди (ВДО) перспективні для створення медичних препаратів сорбційно-детоксикаційної дії [1]. Наявність кислотних та основних центрів різної сили, які притаманні пірогенним алюмо- та титанокремнеземам, дозволяє використовувати їх при синтезі нових препаратів [2]. Адсорбційне модифікування поверхні високодисперсних оксидів полімерами та біомакромолекулами дає можливість створення сорбентів із заданими характеристиками, у тому числі біосумісних матеріалів. При цьому важливим є встановлення їхніх фізико-хімічних властивостей.

Лецитин (холінфосфогліцерид, рис. 1) належить до групи складних ліпідів і є одним з найпоширеніших ліпідних компонентів біологічних мембран. В живих клітинах він входить до складу столових буряків, насіння злаків, бобових та інших рослинних продуктів, дріжджів, печінки; особливо багато лецитинів у нервовій тканині. Внаслідок яскраво виражених емульгуючих властивостей лецитин широко застосовують в харчовій і косметичній промисловості, фармакології та медицині (як загальнозміцнюючі засоби при слабкості, анемії, неврозах, захворюваннях печінки, атеросклерозі та ін.). Його використовують в системах передачі та доставки лікарських препаратів [3–7]. Він є стабілізатором внутрішньовенних жирних емульсій, що використовуються для харчової підтримки хворих, які не можуть приймати їжу через шлунково-кишковий тракт. Це дозволяє припустити, що нанесення лецитину на поверхню пірогенних оксидів буде сприяти підвищенню їх біосумісності.

Молекула лецитину є гідрофільною (полярною) з одного боку та гідрофобною (неполярною) – з іншого (рис. 1) [8, 9]. При нормальних умовах і концентрації води ~ 9 % мас. молекули лецитину перебувають в рідкокристалічному стані. При концентрації води від 9 до 45 % мас. система утворює подвійний шар і вода є повністю зв'язаною. В цій області концентрацій формуються протяжні мультишари, в яких подвійні шари розділені шаром води. При більш високих концентраціях подвійні шари

набувають сферичної форми і утворювана ними структура являє собою багатошарові ліпосоми (везикули), які широко застосовують для моделювання біологічних мембран, а також для направленого транспорту різних біологічно активних речовин в організмі. Товщина подвійного шару становить $\sim 4,6$ нм, середні діаметри везикул, що утворюються при механічному перемішуванні, близько 4 мкм. В подвійному шарі молекули лецитину орієнтуються паралельно нормалі до поверхні ліпосоми, гідрофільною частиною ззовні подвійного шару.

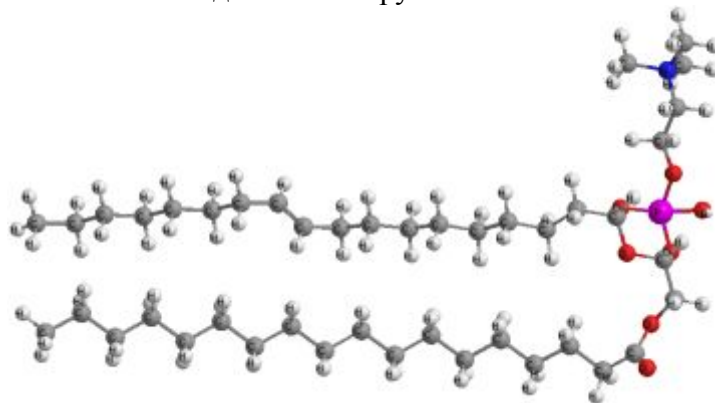


Рис. 1. Структура молекули лецитину [9].

Оскільки поверхня, утворена з фосфоліпиду (подвійний шар), є дуже важливою для багатьох біомедичних застосувань, включаючи введення лікарських речовин, біоматеріалів та біосенсорів, то розробка простих та відтворюваних методів нашарування фосфоліпиду на твердих підкладках має великий практичний інтерес.

Експериментальна частина

Молекулярну масу лецитину ($M = 783$ Да) визначили за методикою MALDI (ІХП м. О.О. Чуйка НАН України).

Досліджено адсорбцію лецитину (Україна, ТУ У 15.8-13903778-82-2000) на поверхні високодисперсного кремнезему (ВДК) (А-300, $S_{\text{пит}} = 230$ м²/г), алюмокремнеземів АК1, АК3, АК8 ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 1, 3, 8\%$, $S_{\text{пит}} = 207, 188$ та 308 м²/г, відповідно) і титанокремнеземів ТК2, ТК9, ТК20 ($C_{\text{TiO}_2} - 2, 9, 20\%$, $S_{\text{пит}} = 77, 188, 86$ м²/г, відповідно), синтезованих на Калуському заводі ІХП ім. О.О. Чуйка НАНУ. Адсорбцію вимірювали при 298 ± 2 К та $\text{pH} = 6,2 \pm 0,3$ статичним методом. Наважку адсорбенту (300 мг) поміщали в скляний циліндр, заливали 30 мл розчину лецитину відомої концентрації (від 0,7 до 3,5 г/л) і щільно закривали. Одержану суспензію ставили в апарат для струшування до встановлення адсорбційної рівноваги. Попередні дослідження показали [10], що 24 год достатньо для встановлення адсорбційної рівноваги. Тому в усіх випадках розчини лецитину витримували в контакт з адсорбентом протягом 24 год. Після цього одержану суспензію центрифугували 10-15 хв при 15000 обертів за хвилину на центрифугі ЦЛС-31. Центрифугат використовували для визначення концентрації лецитину. Осад висушували для подальших ІЧ-спектральних та інших досліджень. Величину адсорбції розраховували за формулою:

$$a = (C_0 - C_p)V/mS, \quad (1)$$

де C_0 – початкова концентрація лецитину в розчині, г/л; C_p – рівноважна концентрація лецитину, г/л; V – об'єм розчину, мл; m – наважка адсорбенту, мг; S – питома поверхня адсорбенту, м²/г.

Всі наведені дані є середніми величинами трьох паралельних вимірювань, відносна похибка яких не перевищувала $\pm 5\%$.

Для проведення ІЧ-спектральних досліджень зразки після 24-годинного контакту з розчинами лецитину висушували при 40°C. Потім пресували у таблетки 8×26 мм масою 10–12 мг. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі Specord M-80 (Карл Цейс, Німеччина) чи Термо-Ніколет” з Фур’є перетворенням (США).

Термогравіметричні (ТГ-ДТА) дослідження зразків лецитин-оксид було зроблено за допомогою приладу Derivatograph-C (Paulik, Paulik & Erdey, MOM, Budapest) в інтервалі температур 20–1000°C з середньою похибкою не більш як ±1%.

Для досліджень розподілу частинок за розмірами у водних суспензіях високодисперсного кремнезему використовували прилад Zetasizer 3000 (фірма Malvern Instruments, Великобританія, довжина хвилі $\lambda = 633$ нм, кут розсіювання 90°). Точність визначення розмірів частинок і відтворюваність складають ±(1–2) % для монодисперсних зразків. Суспензії пірогенних оксидів при концентрації $C = 0,001 \dots 5$ % мас. готували на деіонізованій дистильованій воді з застосуванням ультразвукового диспергування (диспергатор Sonicator, Misonix Inc.; 22 кГц, 500 Вт). Для проведення вимірів і обробки одержаних результатів була використана комп’ютерна програма фірми Malvern Instruments з використанням моделі сферичних частинок.

Для вимірювань методом ТСД суспензії зразків готували з ультразвуковою (УЗ) обробкою протягом 2 хв при 44 кГц. Таблетки (діаметр 30 мм, товщина 1 мм) із замороженою суспензією вихідного оксиду чи оксиду ($C_0 = 1$ мас. %) з адсорбованим лецитином (моношар чи 3 мас. % для індивідуального розчину лецитину) поляризували в електростатичному полі напруженістю $F = (1-5) \cdot 10^5$ В/м при 265 К протягом 2 хв. Потім охолоджували до 90 К з прикладеним полем і після цього лінійно нагрівали без поля (швидкість нагрівання 0,05 К/с) до 265 К. Струм, що з’являється в результаті деполаризації (зумовленої в основному обертанням полярних зв’язків і тунельними протонними переносами) дипольних структур з замороженою поляризацією записували за допомогою електрометра в діапазоні $10^{-15} - 10^{-7}$ А. Відносна середня похибка для ТСД-струму була ± 5 %, для швидкості нагрівання ± 5 % і для температури ± 2 К.

Густину поверхневого заряду (σ_0) розраховували за даними потенціометричного титрування [11] розчину електроліту (10^{-3} М NaCl) і суспензій оксидів (при концентрації твердої фази 0,2 % мас.) з використанням термостатованої тefлонової комірки в атмосфері азоту (вільній від CO₂) при $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Значення рН визначали за допомогою рН-метру РНМ240 Reasearch (електроди G202C і R401). За різницею об’ємів кислоти чи лугу (ΔV), потрібних для досягнення одного й того ж значення рН в контрольному розчині електроліту і суспензії оксиду, приготованої на основі розчину цього ж електроліту, були розраховані значення σ_0 за рівнянням

$$\sigma_0 = \frac{\Delta V c F}{m S_{num}}, \quad (2)$$

де $\Delta V = V_c - V_e$ – різниця між об’ємом лугу (кислоти), що доданий у суспензію (V_c , мл) чи розчин електроліту (V_e , мл) до досягнення одного й того ж значення рН; F – постійна Фарадея; c – концентрація лугу (або кислоти), моль/л, і m – маса оксиду, г.

Результати та обговорення

Лецитин як поверхнево-активна речовина (ПАР) має досить складну будову (кислотні, основні групи, два неполярні хвости, рис. 1). Така гетерогенна природа лецитину сприяє утворенню певних структур (шарів, бішарів, міцел) при його взаємодії з поверхнею наноксидів. У випадку алюмо- та титанокремнеземів, де на поверхні присутні місткові групи кислотої природи, можливі певні відмінності між будовою адсорбованого шару лецитину на кремнеземі.

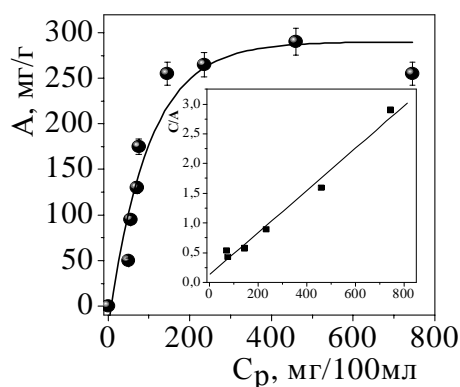


Рис. 2. Ізотерма адсорбції лецитину на поверхні А-300.

Так, при збільшенні концентрації адсорбату спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання вільних силанольних груп (3750 см^{-1}), яка може повністю зникнути, коли концентрація адсорбованої речовини дорівнює ємності моношару чи є більшою. Оскільки силанольні групи статистично рівномірно розподілені на поверхні ВДК, ступінь взаємодії можна визначити із співвідношення оптичних густин смуги 3750 см^{-1} до і після адсорбції (D_0 і D , відповідно), використовуючи формулу

$$\Theta = 1 - D/D_0, \quad (3)$$

де $D = \lg I_0/I$; I_0 та I - інтенсивності ІЧ-випромінення відповідно базової лінії і в максимумі смуги при 3750 см^{-1} [12].

Таблиця. Адсорбційна здатність ВДО щодо лецитину з його водних розчинів

Зразок	Вміст		$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$A_{\text{макс}}$ (лецитин)		Взаємодія з $\equiv\text{SiOH}$ θ , %
	Al_2O_3 , % мас.	TiO_2 , % мас.		мг/г	мг/м ²	
А-300	-	-	230	360	1,57	100
АК1	1	-	207	215	1,04	90
АК3	3	-	188	215	1,14	100
АК8	8	-	308	210	0,68	100
ТК2	-	2	77	260	3,38	90
ТК9	-	9	188	215	1,14	90
ТК20	-	20	86	270	3,14	100

В ІЧ-спектрах лецитину (рис. 3, а), спостерігаються характеристичні смуги поглинання його основних функціональних груп [2]: 1233 см^{-1} – валентні коливання зв'язку $\text{P} = \text{O}$, 1464 см^{-1} – деформаційні коливання зв'язку CH_2 , 1616 см^{-1} – деформаційні коливання групи $-\text{N}^+\text{H}_3$, 1737 см^{-1} – валентні коливання зв'язку $\text{C} = \text{O}$, 2852 , 2921 та 3010 см^{-1} – симетричні та асиметричні валентні коливання CH_2 , 3323 см^{-1} – валентні коливання $\text{N}-\text{H}$.

ІЧ-спектри кремнезему з адсорбованим лецитином свідчать (рис. 3, б), що при збільшенні концентрації лецитину на поверхні кремнезему зменшується інтенсивність смуги поглинання ізольованих силанольних груп (3750 см^{-1}) і збільшується інтенсивність смуг, характерних для функціональних груп молекули фосфоліпиду: 1462 см^{-1} – деформаційні коливання зв'язку CH_2 , 1721 см^{-1} – валентні коливання карбонільного зв'язку $\text{C} = \text{O}$, 2855 , 2926 см^{-1} – валентні коливання зв'язку CH в групі –

CH_2- , 2959 cm^{-1} – валентні коливання зв'язку CH в групі $-\text{CH}_3$. Червоний зсув коливань груп $\text{C}=\text{O}$ вказує на утворення водневих зв'язків $>\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{Si}$.

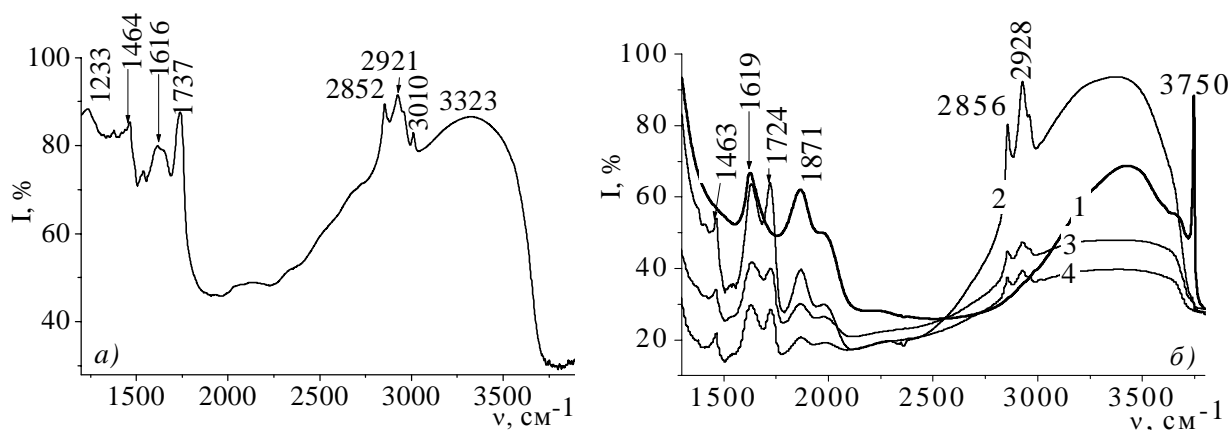


Рис. 3. ІЧ-спектри: *a*) лецитину з КВг у співвідношенні 1:100; *б*) 1 – вихідного А-300; після адсорбції лецитину з водного розчину на поверхні: 2 – А-300 (360 мг/г), 3 – АК8 (210 мг/г), 4 – ТК9 (215 мг/г).

Поверхнева концентрація Al_2O_3 в алюмокремнеземах (АК) [13] суттєво не впливає на характер взаємодії фосфоліпиду з їх поверхнею (таблиця). В ІЧ-спектрах АК з адсорбованим лецитином присутні характеристичні смуги поглинання адсорбату (рис. 3, *б*). Аналогічно кремнезему, при збільшенні кількості адсорбованого лецитину на поверхні алюмо(титано)кремнеземів в ІЧ-спектрах спостерігається значне зменшення інтенсивності смуги поглинання вільних силанольних груп 3750 cm^{-1} . Це вказує на те, що взаємодія лецитину з поверхнею як ВДК, так і АК (ТК) відбувається через ОН-групи їх поверхні. Зменшення величини максимальної адсорбції лецитину на поверхні АК (ТК), порівняно з $A_{\text{макс}}(\text{А-300})$ (таблиця), свідчить, що в процесі адсорбції вирішальну роль відіграють ОН-групи поверхні, концентрація яких на поверхневій фазі Al_2O_3 менша за концентрацію на кремнеземі [9].

Слід відмітити, що особливістю взаємодії лецитину з поверхнею алюмо(титано)кремнеземів є те, що при невеликій кількості оксиду алюмінію (титану) (зразки АК1, ТК2, ТК9) не всі силанольні групи поверхні взаємодіють з лецитином (таблиця). Це вказує на відмінність будови шару лецитину на АК1, порівняно з АК3 та АК8. При збільшенні концентрації оксиду алюмінію (титану) в АК(ТК) (АК3, АК8, ТК20) всі силанольні групи (концентрація яких зменшується) вступають у взаємодію з лецитином.

Молекули багатьох органічних речовин складаються з полярної (гідрофільної) і неполярної (гідрофобної) частин, тобто вони є поверхнево-активними речовинами (ПАР). Молекули ПАР при адсорбції на твердому адсорбенті орієнтуються на його поверхні таким чином, щоб полярна частина молекули була обернена до більш полярної фази, а неполярна – до більш неполярної.

На сильно полярній поверхні і при низькій концентрації ПАР її молекули адсорбуються, орієнтуючись полярними групами до поверхні. При підвищенні концентрації ПАР на поверхні можуть утворюватись структури двох типів. При сильному притяганні між полярними групами ПАР і поверхнею утворюється моношар, в якому “голівки” молекул ПАР контактують з поверхнею, а гідрофобні частини молекул опиняються в контакті з розчином. Така структура адсорбційного шару створює гідрофобну поверхню, яка в свою чергу, викликає подальшу адсорбцію ПАР по типу, характерному для гідрофобних поверхонь, що призводить до формування на поверхні

бішарів молекул ПАР. Така ситуація реалізується, наприклад, при адсорбції ПАР на протилежно заряджених поверхнях. Крім того, гідрофобний моношар ПАР на поверхні може виникати і в результаті хімічної реакції між полярною групою ПАР і поверхнею (рис. 4) [14, 15].

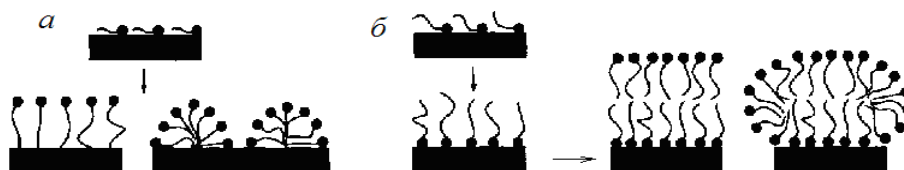


Рис. 4. Схематичне зображення адсорбції ПАР (а) на неполярних поверхнях з утворенням гідрофобних контактів з поверхнею; (б) на полярних поверхнях з утворенням контактів полярних груп ПАР з поверхнею [14, 15].

У випадку, коли адсорбція відбувається при високих концентраціях, а між полярними групами ПАР і поверхнею спостерігається притягання помірної сили, на поверхні виникають міцели (або інші агрегати ПАР) внаслідок значно сильнішого притягання між гідрофобними частинами молекул. Утворення агрегатів на поверхні контролюється балансом взаємодій полярних груп з поверхнею і гідрофобних радикалів ПАР один з одним [16].

Взаємодія лецитину з поверхнею кремнезему, алюмо- та титанокремнеземів відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між ОН-групами оксидів і молекулами лецитину, але при певних концентраціях можлива адсорбція хвостами до поверхні, а голівками – до розчину.

Незворотність адсорбції лецитину на поверхні зразків була доведена методом дериватографії. Для проведення дериватографічних досліджень зразки кремнезему після адсорбції 360 мг/г лецитину, промивали дистильованою водою та висушували при 60°C. Втрата маси для зразків кремнезему з адсорбованим лецитином при нагріванні до 1000°C становить до 30 % мас. (рис. 5). Перший пік на кривій ДТГ з максимумом близько 100°C зумовлений втратою маси зразків внаслідок виділення фізично адсорбованої води, другий та третій піки відносяться до деструкції адсорбату: 300 і ~ 600°C.

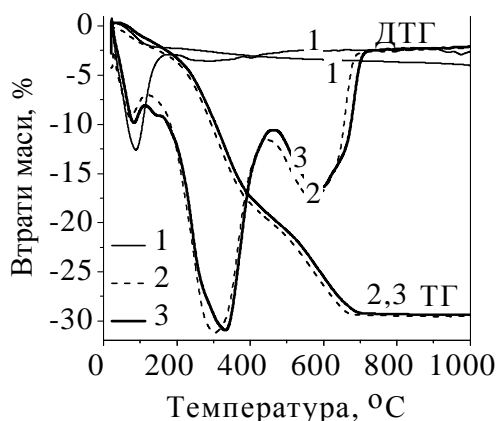


Рис. 5. Дериватограми: 1 – вихідного А-300 після контакту з водою; 2 – з адсорбованим, лецитином; 3 – з адсорбованим лецитином після додаткового промивання водою.

Наявність двох піків свідчить про складний характер цього процесу, що перебігає як мінімум в дві стадії. Величини площ під контурами на кривих ДТГ пропорційні втраті маси. Вміст адсорбату на поверхні кремнезему після адсорбції та після промивання водою майже не відрізняється (рис. 5, 2 і 3). Отже, лецитин необоротно адсорбується на поверхні високодисперсного кремнезему.

Методом термостимульованої деполаризації (ТСД) встановлено, що адсорбція лецитину на поверхні ВДО викликає зміни в будові кластерів води на межі розподілу фаз ВДО–вода, які визначаються, насамперед, природою адсорбату. В ТСД-спектрі 3%-ного водного розчину лецитину спостерігається два піки при $T_1 = 120$ К та $T_2 = 210$ К. Це свідчить про релаксаційні процеси в кластерах і доменах води з низьким ($n \approx 2$) та високим числом водневих зв'язків ($n \approx 4$) (рис. 6, а, 1), оскільки відповідним чином підвищується енергія активації релаксації [9].

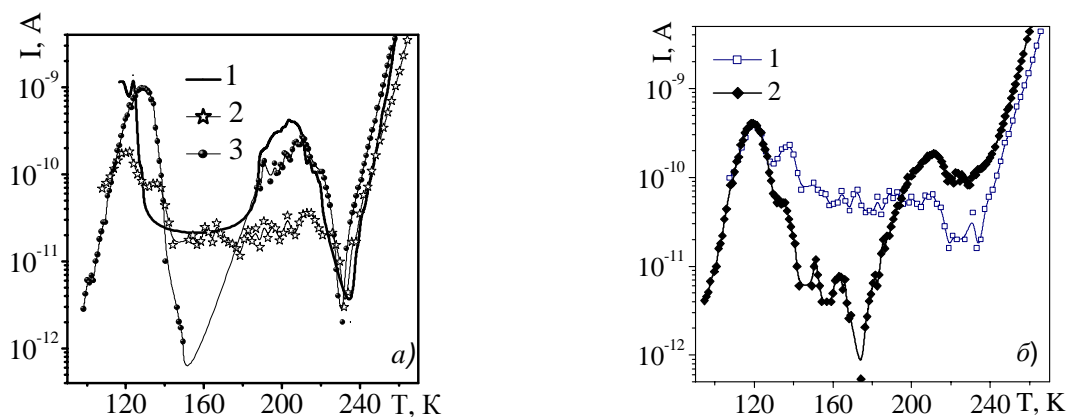


Рис. 6. ТСД-спектри: а) 1 – 3%-ного водного розчину лецитину; 1%-них водних суспензій: 2 – вихідного А-300, 3 – А-300–лецитин, б) 1 – вихідного АК1, 2 – АК1–лецитин.

Адсорбційне модифікування поверхні кремнезему моношаром лецитину приводить до утворення великої кількості кластерів і доменів молекул води як з низьким числом водневих зв'язків $n_H = 2$ (кластерів) в низькотемпературній області $T_1 = 130$ К, так і з високим $n_H = 4$ (доменів) при $190 < T_2 < 230$ К (рис. 6, а, 3). Про це свідчать два чітких інтенсивних максимуми в ТСД-спектрі кремнезему з адсорбованим лецитином, що суттєво відрізняє його від вихідного ВДК.

Взаємодія лецитину з АК1 (рис. 6, б) фактично не відрізняється від його взаємодії з А-300 – в низькотемпературній області положення максимуму при 120 К для системи АК1–лецитин ближче до відповідного ТСД-максимуму 3%-ного водного розчину лецитину при 120 К, ніж у випадку лецитин-А-300 при 130 К (рис. 6, а). У високотемпературній області $T > 160$ К для А-300 та АК1 з адсорбованим лецитином нанодоменні зростають внаслідок екранування поверхні оксиду модифікатором (пік при T_2). Цей інтенсивний пік свідчить про зростання асоціативності води на межі розподілу фаз в системі А-300(АК1)–лецитин–вода внаслідок впливу адсорбату як поверхнево-активної речовини, яка фактично зменшує контакт поверхні наночастинок оксиду з водою.

Отже, адсорбція лецитину на поверхні кремнезему чи АК1 сприяє формуванню тієї ж структури води, що й у чистому 3%-ному розчині адсорбату з певним внеском кластерів з низьким числом водневих зв'язків ($n_H = 2$, $T_{\text{макс}} = 120$ К) і нанодоменів об'ємної води ($n_H = 4$, $T = 200 \dots 220$ К).

Густина поверхневого заряду є важливим параметром системи, що змінюється під впливом адсорбатів. Орієнтація дипольних ланок макромолекул призводить до появи додаткового міжфазного стрибка потенціалу, величина і знак якого залежать від числа і полярності ланок, їх орієнтації, а також ступеня витіснення води з поверхні. Як силанольні групи, так і адсорбовані на поверхні кремнезему молекули води мають амфотерну природу [2, 9], і ОН-групи здатні дисоціювати в воді. Водневий зв'язок може виникнути за участю недисоційованих, чи дисоційованих поверхневих центрів (тобто

$\equiv\text{SiOH}$ чи $\equiv\text{SiO}^-$ групах) чи $\equiv\text{SiOH}_2^+$ (в залежності від рН) Для одержання додаткової інформації про вплив адсорбційного модифікування на заряд поверхні кремнезему нами було досліджено залежність густини поверхневого заряду зразків від рН, тобто фактора, що впливає на дисоціацію поверхневих груп.

Оскільки рН точки нульового заряду лецитину становить 4,8, то це обумовило вибір величини рН середовища, при якому проводили модифікування поверхні кремнезему даним фосfolіпідом – від 4,3 до 4,9. Величина густини поверхневого заряду ($\sigma_{\text{A-300}}$) змінюється при адсорбції лецитину на його поверхні і в області рН 3–10 поверхня набуває негативного заряду. Але при рН > 9 для зразка А-300–лецитин на відміну від вихідного кремнезему не відбувається різкого зростання негативного заряду поверхні, а величина $\sigma_{\text{A-300-лецитин}}$ значно менша, ніж $\sigma_{\text{A-300}}$ (рис. 7).

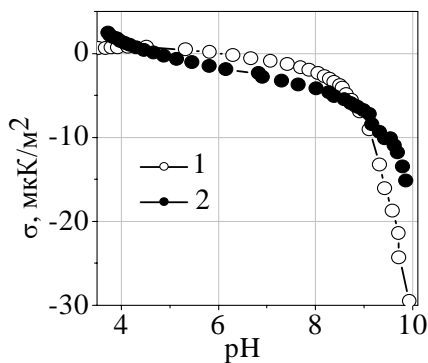


Рис. 7. Залежність густини поверхневого заряду від рН у водному розчині 10^{-3} М NaClO_4 ($C_{\text{сусп.}} = 0,2$ % мас.): 1 – А-300, 2 – А-300–лецитин.

Така зміна густини поверхневого заряду може вказувати на наступний механізм адсорбції лецитину: сорбуючись на поверхні кремнезему шляхом утворення водневих зв'язків між атомом кисню фосфорильних груп і силанольними групами поверхні, заряджені центри лецитину збільшують негативний заряд на межі розподілу фаз (це спостерігається в діапазоні рН 5–9, рис. 7, 2). Оскільки всі ОН-групи поверхні зв'язані молекулами лецитину при рН > 9, концентрація центрів, здатних до дисоціації значно менша, ніж на вихідному гідрофільному кремнеземі і недостатня для створення відповідного заряду поверхні. Це зумовлює зменшення густини поверхневого заряду кремнезему, модифікованого моношаром лецитину при рН > 9. Крім того, цей факт може бути непрямим доказом того, що молекули

лецитину міцно зв'язані з поверхнею кремнезему і не десорбуються у всьому діапазоні рН. Певний внесок у зміну величини σ_0 вносить і лецитин, оскільки він також бере участь у взаємодії з титрантом.

Висновки

Досліджено адсорбцію лецитину на поверхні кремнезему, алюмо- та титанокремнеземів. Методу дериватографії встановлено, що лецитин незворотно адсорбується на поверхні високодисперсних оксидів за рахунок утворення водневих зв'язків і ефектів гідрофільно-гідрофобних взаємодій ПАР–вода–поверхня. Встановлено, що модифікування поверхні ВДО викликає суттєві зміни у будові шару зв'язаної води на межі розподілу фаз модифікований ВДО–вода, які визначаються хімічною природою адсорбату: адсорбційне модифікування поверхні кремнезему і алюмокремнезему (АК1) лецитином приводить до збільшення струму деполаризації майже на порядок ($T_{\text{макс}} = 130$ К) внаслідок значних дипольних моментів полярних груп молекул лецитину і змін будови шарів приповерхневої води. Показано, що густина поверхневого заряду А-300 ($\sigma_{\text{A-300}}$) змінюється в результаті адсорбції лецитину: в діапазоні рН 3–10 поверхня набуває негативного заряду. Але при рН > 9 $\sigma_{\text{A-300-лецитин}}$ значно менше, ніж $\sigma_{\text{A-300}}$, внаслідок змін в поляризації поверхні і внеску адсорбованого лецитину.

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: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч. 1–2. – 1236 с.
3. Филиппов А.В., Хакимов А.М., Дорогиницкий М.М., Скирда В.Д. Органическая самодиффузия лецитина в системе лецитин–вода // Коллоид. журн. – 2000. – Т. 62, № 5. – С. 700–706.
4. 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 // Colloids and Surfaces A. – 2002. – V. 204. – P. 31–41.
5. Gao N., Keane M.J., Ong T. Effects of phospholipids surface on apoptosis induction by respirable quartz and kaolin in NR8383 rat pulmonary macrophages // Toxicology and Applied Pharmacology. – 2001. – V. 175. – P. 217–225.
6. Nagasaka Y., Ishii F. Interaction between erythrocytes from three different animals and emulsions prepared with various lecithins and oils // Colloids and Surfaces. B. – 2001. – V. 22. – P. 141–147.
7. Tiberg F., Harwigsson I., Malmsten M. Formation of model lipid bilayers at the silica–water interface by co–adsorption with non–ionic dodecyl maltoside surfactant // Europ. Biophys. J. – 2000. – V. 29. – P. 196–203.
8. Waszkowska E., Zarebska Z., Poznanski J., Zhukov I. Spectroscopic detection of photoproducts in lecithin model system after 8–methoxypsoralen plus UV–A treatment // J. Photochem. Photobiol. B. – 2000. – V. 55. – P. 145–154.
9. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наук. думка, 2009. – 694 с.
10. Гузенко Н.В. Дослідження механізму взаємодії полівінілпіролідону з високодисперсним кремнеземом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – Київ, 2003. – Вип. 9. – С. 44–51.
11. Garmas R., Zarzicki P., Villieras F. Influence of electrolyte ion adsorption on the derivate of potentiometric titration curve of oxide suspension – theoretical analysis // Colloids and Surfaces. A. – 2004. – V. 244, № 1. – P. 9–17.
12. Смит А. Прикладная ИК–спектроскопия. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
13. Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И. О распределении оксида алюминия в высокодисперсной оксидной системе Al_2O_3/SiO_2 // Доп. НАН України. – 2004. – № 11. – С. 150–154.
14. Голуб Т.П., Коорал Л.К., Сидорова М.П. Адсорбция катионных ПАВ на поверхности оксида кремния. I. Изотермы адсорбции и поверхностный заряд // Коллоид. журн. – 2004. – Т. 66, № 1. – С. 43–48.
15. Голуб Т.П., Коорал Л.К. Адсорбция катионных ПАВ на поверхности оксида кремния. II. Сравнение теории и эксперимента // Коллоид. журн. – 2004. – Т. 66, № 1. – С. 49–53.
16. Абрамзон А.А. Поверхностно–активные вещества. – Ленинград: Химия, 1981. – 304 с.
17. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1974. – 350 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛЕЦИТИНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

Л.С. Андрийко¹, М.Л. Малышева², В.И. Зарко¹, В.М. Гунько¹

¹ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, andriukolyuda@gmail.com

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 62а, Киев, 01033, Украина

Исследовано адсорбцию лецитина на поверхности высокодисперсных оксидов (ВДО). Методом ИК-спектроскопии определена степень взаимодействия адсорбата с силанольными группами поверхности ВДО (в количестве, которое соответствует емкости монослоя). Методом термостимулированной деполаризации (ТСД) определено, что адсорбция лецитина на поверхности ВДО влияет на строение кластеров воды на границе раздела фаз ВДО–вода, что определяется, в первую очередь, строением адсорбата. Наблюдается формирование тех же кластеров воды, которые образуются и в чистом 3%-ном растворе адсорбата (кластеров с низким числом водородных связей при $n_H=2$ и $T_{\max}=120$ К), и нанодоменов объемной воды ($n_H=4$, $T_{\max}=200...220$ К). Показано, что плотность поверхностного заряда $A-300$ (σ_{A300}) изменяется в результате адсорбции лецитина: в диапазоне рН 3–10 поверхность приобретает отрицательный заряд. Но при рН > 9 $\sigma_{A300-лецитин}$ значительно меньше, чем σ_{A300} .

LECITHIN INTERACTION WITH A SURFACE OF FUMED OXIDES

L.S. Andriyko¹, M.L. Malysheva², V.I. Zarko¹, V.M. Gun'ko¹

¹ Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, andriukolyuda@gmail.com

² Taras Shevchenko National University of Kyiv
62a Volodymyrs'ka Str., Kyiv, 01033, Ukraine

Adsorption of lecithin onto a surface of highly disperse oxides was investigated. The degree of interaction of adsorbate molecules with silanol groups of fumed oxide surface was estimated using IR spectroscopy. Irreversible adsorption of lecithin on the surface of fumed oxides (in amount corresponding to monolayer capacity) was elucidated by means of thermogravimetry. It was found that the adsorption of lecithin onto fumed oxide surface caused changes in cluster formation of water molecules at the interfaces of fumed oxides–water. According to the thermally stimulated depolarization (TSD) data, this process is influenced by the nature of adsorbate. Adsorbed lecithin promotes the formation of the same water clusters as in pure 3% lecithin solution with a low number of the hydrogen bonds (≈ 2), $T_{\max} = 120$ K and nanodomains of bulk water (≈ 4 , $T = 200...220$ K). It was shown that the surface charge density of fumed silica (σ_{A-300}) is changed by lecithin adsorption over the range from pH 3 to 10 and the surface acquires the negative charge. But at pH > 9 $\sigma_{A-300/lecithin}$ it is significantly smaller than σ_{A-300} .