

**Національна академія наук України
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка**

На правах рукопису

Гончарук Олена Владиславівна

УДК 544.77+544.72

**ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГІДРОДИСПЕРСІЙ НАНОРОЗМІРНИХ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ТА КРЕМНІЮ
ТА ЇХ СТАБІЛІЗАЦІЯ**

02.00.11 – колоїдна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Гончарук О.В. Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – «колоїдна хімія». – Інститут біолоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України, Київ, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено встановленню та системному дослідженню взаємозв'язку між складом, будовою поверхні і морфологією змішаних наноксидів та властивостями їх гідродисперсій, такими як ζ -потенціал, реологічні властивості, агрегація та стійкість до седиментації. Структура змішаних наноксидів різного складу, отриманих пірогенним методом і методом осадження на поверхні наносія, досліджувались комплексом методів: СЕМ, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, РСА, ІЧ-спектроскопія.

Розглянуто взаємозв'язок між структурою поверхні змішаних наноксидів складу M_xO_y/SiO_2 ($M=Ti, Al, Ni, Co, Zn, Zr, Cu, Mn, Ce$), їх морфологічними особливостями в залежності від методу синтезу та електроповерхневими властивостями в гідродисперсіях. Описано синтез осаджених змішаних оксидних нанокompatитів (ЗОНК) складу M_xO_y/SiO_2 (де $M = Ni, Zn, Mn, Co, Ti, Zr, Ce$), отриманих двоетапним методом осадження гостьової фази на поверхні нанокремнезему ($nSiO_2$, пірогенний кремнезем марки А300): сольватостимульованим нанесенням нітратів або ацетилацетонатів відповідних металів на поверхню $nSiO_2$ з подальшим термолізом до отримання оксидів. Показано, що після модифікування $nSiO_2$ гостьовими оксидами поверхня ЗОНК може являти структуру твердого розчину з ізоморфним заміщенням атомів Si на M або мозаїчну структуру ділянок поверхні вихідного SiO_2 та аморфного або кристалічного другого оксиду, співвідношення між якими залежить від поверхневої концентрації гостьового оксиду (C_x), при цьому вміст Si–OH груп в ЗОНК зменшується порівняно з вихідним SiO_2 . Розподіл другої фази по поверхні $nSiO_2$ оцінено за ІЧ, РСА та ТЕМ даними.

Розглянуто процеси формування поверхневого заряду та подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу фаз в залежності від структури поверхні індивідуальних та змішаних наноксидів металів та кремнію, визначено рН-залежності ζ -потенціалу та густини поверхневого заряду (σ_0), розподіл частинок за розміром (РЧР) в низькоконцентрованих гідродисперсіях. Проведено аналіз результатів досліджень методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) та електрофорезу для гідродисперсій бінарних M_xO_y/SiO_2 (де $M = Ni, Zn, Mn, Co$) та потрійних $M1_xO_y/M2_xO_y/SiO_2$ (де $M1=Zr$ або Ni , $M2 = Ce, Ti$ або Co) ЗОНК з різним вмістом M_xO_y , синтезованих методом осадження гостьової оксидної фази на $nSiO_2$, досліджено їх електроповерхневі властивості в водному середовищі. Показано, що для бінарних і потрійних оксидів на основі $nSiO_2$ концентрація і типи поверхневих ОН-груп: окремі, віцинальні, подвійні, термінальні, місткові, такі як $Si-OH$, $M-OH$, $M-O(H)-Si$, $M1-O(H)-M2$ (де M – атоми металу), $Si-O-Si$ визначають особливості їх взаємодії з навколишнім середовищем, формування ПЕШ в гідродисперсіях, адсорбційні процеси та взаємодію з полярними та неполярними рідинами при змочуванні. Виявлено, що модифікування поверхні $nSiO_2$ фазою M_xO_y впливає на $\sigma_0(pH)$ та $pH_{ТНЗ}$ та призводить до значних змін $\zeta(pH)$ -кривої та ізоелектричної точки ($pH_{ИЕТ}$) в залежності від вмісту фази гостьового оксиду та його кристалічної або аморфної структури. Показано, що формування поверхневого заряду (σ_0) в водному середовищі залежить від структури змішаних оксидів, а саме від наявності поверхневих ділянок зі структурою індивідуальних оксидів або твердих розчинів, які визначають концентрацію та кислотні властивості поверхневих ОН-груп. Виявлено, що σ_0 пірогенних бінарних оксидів з великим вмістом другого оксиду більша за σ_0 індивідуальних оксидів внаслідок більшої кислотності місткових груп на їх поверхні. Для змішаних оксидів, синтезованих методом осадження на SiO_2 гостьового оксиду з'ясовано, що характерним є адитивний вплив на електроповерхневі властивості, який залежить від розподілення фази другого оксиду на поверхні SiO_2 . Оксиди Zn та Mn можуть формувати структуру твердого

розчину, в той час як оксиди Ni та Co формують окрему фазу з розміром кристалітів 11-13 нм.

Досліджено вплив полімерів та електролітів на процеси структуроутворення в гідродисперсіях nSiO_2 , а саме їх агрегативну та седиментаційну стабільність та реологічні властивості. Було проаналізовано взаємозв'язки між адсорбцією полівінілового спирту (ПВС), поліетиленоксиду (ПЕО) та полівінілпіролідону (ПВП) різних молекулярних мас (M_w) на nSiO_2 та седиментаційною і агрегативною стійкістю гідродисперсій. Показано, що ізотерми адсорбції для полімерів відповідають ізотермам типу Ленгмюра, а максимальна адсорбція полімерів збільшується зі збільшенням їх M_w . Це вказує на те, що адсорбція ПЕО, ПВС і ПВП протікає з формуванням петель та вільних хвостів. Відносний внесок петель зменшується зі збільшенням M_w . ПВС утворює найдовші хвости, а ПВП сорбується найбільш пласко завдяки особливостям функціональних груп: С–ОН у ПВС утворює міцні водневі зв'язки типів полімер–полімер, полімер–поверхня nSiO_2 , полімер–молекули води, в той час, як С=О у ПВП водневих зв'язків полімер–полімер не утворює. Порівняльним аналізом реологічних властивостей та седиментаційної стійкості гідродисперсій нанокремнезему в присутності полімерів та ПАР та розглянутим в роботі механізмам стабілізації та флокуляції nanoоксидів в присутності водорозчинних неіоногенних полімерів та ПАР (етонію) в гідродисперсіях показано, що вирішальну роль має концентраційний фактор, який забезпечує різні умови для адсорбційної взаємодії полімеру та ПАР з наночастинками: створення місткових зв'язків через адсорбцію полімеру на різних частинках при низьких $C_{\text{полім}}$ (до 50-70 % адсорбційного моношару) та високих $C_{\text{тв.фази}}$ або формування щільного адсорбційного шару навколо частинок при високих $C_{\text{полім}}$, що сприяє стеричній стабілізації. Показано, що функціональні групи та M_w полімерів визначають їх конформацію в адсорбційному шарі та здатність до міжмолекулярної взаємодії після повного покриття поверхні nSiO_2 , а саме для ПВП та ПЕО взаємодії полімер–полімер слабші за взаємодії з поверхнею SiO_2 з утворенням водневих зв'язків $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ чи $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{CH}_2)_2<$, в той час як для

ПВС характерні міцні водневі зв'язки полімер-полімер за рахунок наявності С-ОН груп, що призводить до гелеутворення в дисперсіях $n\text{SiO}_2$. Таким чином, виявлено комплексний ефект молекулярної маси (M_w) та природи функціональних груп полімерів та ПАР на адсорбцію, седиментаційну стабільність та реологічні властивості дисперсій. Розглянуто вплив потенціалвизначаючих та неіндиферентних електролітів на агрегативну та седиментаційну стійкість та реологічні властивості гідродисперсій наноксидів. Виявлено, що індиферентні електроліти призводять до коагуляції частинок SiO_2 в дальньому енергетичному мінімумі, що відображається у збільшенні гідродинамічного розміру агрегатів при невисоких C_{SiO_2} та підвищенню в'язкості дисперсій при високих C_{SiO_2} . Для досліджених хлоридів вплив посилюється в ряду катіонів: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, який відповідає збільшенню радіусу та зменшенню гідратної оболонки, а вплив аніонів на збільшення в'язкості відповідає збільшенню гідратної оболонки в ряду $\text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ для солей Na.

Методом мікрокалориметрії досліджено взаємодію наноксидів з полярними та неполярними рідинами, гідрофільні/гідрофобні властивості їх поверхні. Показано, що всі змішані наноксиди мають гідрофільні властивості, які визначаються розподілом оксидних фаз та формуванням на поверхні структури твердого розчину з утворенням місткових груп $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$, що мають більшу полярність і відповідно гідрофільність, ніж термінальні ОН-групи. Для потрійних та бінарних пірогенних змішаних оксидів з високим вмістом TiO_2 та для осажденного ZnO/SiO_2 спостерігається підвищення гідрофільності порівняно з індивідуальними: K_h таких ЗОНК вище, ніж для окремих оксидів. З'ясовано, що модифікування $n\text{SiO}_2$ з заміщенням полярних Si-ОН на неполярні триметилсилільні (ТМС) групи приводить до лінійного зменшення теплот змочування ТЕА, ізопропанолом, ацетонітрилом зі збільшенням ступеню модифікування ТМС, внаслідок їх здатності до полярних та донорно-акцепторних взаємодій з поверхневими ОН-групами, в той час як на теплоти змочування неполярними гексаном та н-деканом ступінь модифікування не впливає, їх взаємодія

відбувається тільки за рахунок сил ван дер Ваальса. Модифікування поверхні SiO_2 полімерами в залежності від їх структури може як підвищувати гідрофільність (ПВП, ПВС), так і зменшувати її (ПЕО, ПДМС). Модифікування поверхні ТМС-групами зі ступенем покриття $> 0,7$ або ПДМС з вмістом $> 10\%$ мас. призводить до гідрофобізації поверхні nSiO_2 зі збереженням високої дисперсності, що дозволяє отримати ефективні загущувачі гідрофобних середовищ. Теплота змочування водою nSiO_2 зі ступенем покриття ТМС $> 0,7$ нижча, ніж насиченими вуглеводнями, що пов'язано з високою взаємною спорідненістю молекул води та низькою здатністю до неполярних взаємодій і підтверджує адекватність оцінки гідрофільних властивостей за допомогою індексу гідрофільності Ребіндера K_h .

Синтезовано гідрофобні композити $\text{nSiO}_2/\text{ПДМС}$ з використанням ПДМС з різною довжиною макромолекул методами хімічного щеплення ПДМС до поверхні SiO_2 та адсорбційним модифікуванням з розчину ПДМС в гексані. Комплексним дослідженням залежності структури $\text{nSiO}_2/\text{ПДМС}$ композитів і молекулярної динаміки міжфазового полімерного шару в залежності від співвідношення компонентів, довжини макромолекул та методу модифікування показано, що при прищепленні коротких ланцюгів ПДМС, одержаних розривом макромолекули за допомогою диметилкарбонату, утворюється міжфазний шар жорсткої фракції аморфного полімеру в композиті, в той час як при фізичній адсорбції формується рухома фракція, яка проявляє властивості незв'язаного об'ємного полімеру.

Доведено ефективність нового ефективного способу керування властивостями макро- та мікрозмочування гідрофобної поверхні полімерних плівок шляхом варіювання рельєфу за допомогою модифікування нано- та мікрочастинками SiO_2 , який було запропоновано та реалізовано при синтезі наповнених силоксанових та полістирольних плівок. При дослідженні можливостей використання нано- та мікрочастинок як наповнювачів та їх впливу на структуру та гідрофобні властивості плівкових покриттів було визначено, що (i) модифікування силоксанових плівок наночастинками SiO_2 дозволяє отримати комбіновану шорсткість поверхні як на мікро- так і на нанорівні, що забезпечує супергідрофобні властивості плівок; (ii) попереднє модифікування поверхні nSiO_2 гідрофобними

групами або полімерами змінює його розподіл в плівці та рельєф поверхні наповнених полістирольних плівок, що визначає їх гідрофобні властивості; модифікування силоксанових плівок мікрочастинками SiO_2 призводить до помітного збільшення шорсткості поверхні та супергідрофобності при невисокому вмісті наповнювача (55 – 110 мг/мл в суміші для синтезу).

Розглянуто синтез, структурні характеристики, фізико-хімічні та функціональні властивості нанокompatитів на основі синтетичних та природних гідрофільних полімерів та неорганічних наночасток: nSiO_2 , титанокремнезему (ST20), наногідроксиапатиту (нГАП), нанокompatитів магнетит/лапоніт (МЛАП). Мультифункціональні термо- та магніточутливі композити були синтезовані на основі полімеру полі(N-ізопропілакриламід) (НІПАА) та МЛАП в якості неорганічного нанорозмірного зшиваючого агента. Досліджено їх структуру, термочутливі, магнітні та сорбційно-дифузійні властивості. Для моделювання факторів важливих для цільової доставки та вивільнення біоактивних сполук було досліджено вплив складу та структури гідрогелю на його термочутливість, сорбційну здатність, та вивільнення протиракового препарату 5-фторурацилу. МЛАП з масовими співвідношеннями магнетит/лапоніт від 2:1 до 1:8 було синтезовано одноетапним методом співсаджання у водному середовищі, що забезпечило колоїдну стабільність, вузький розподіл магнітних наночастинок за розмірами та контроль $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$. Структуру МЛАП та нанокompatитних гідрогелів НІПАА охарактеризовано СЕМ, РСА та ІЧ-спектроскопією. Синтезований композит МЛАП та нанокompatитні гідрогелі продемонстрували виражену магнітну чутливість. Композит МЛАП можна віднести до м'яких магнітних матеріалів (парамагнетиків) з невеликою площею петлі гістерезису: величина коерцитивної сили H_c складає 37 Е, а питома намагніченість насичення σ_s дорівнює $3,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$.

На основі аналізу впливу адсорбційної взаємодії між природними полімерами та неорганічними наночастинками на структурні та функціональні властивості запропоновано та реалізовано синтез композитів на основі nSiO_2 ,

титанокремнезему (ST20), наногідроксиапатиту (нГАП) та полісахаридів (ПС: альгінат натрію, хітозан, агар, низько- та високоетерификовані пектини) з підвищеною сорбційною активністю по відношенню до іонів металів з водних середовищ. Ефективність таких сорбентів, обумовлену наявністю функціональних груп ПС, здатних до електростатичної або комплексної взаємодії з катіонами металів, та мезопористою структурою з високою питомою поверхнею, доведено по відношенню до сорбції Sr(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) з водних розчинів. Порівняння структури та адсорбційної здатності по відношенню до Sr(II) композитів з різним співвідношенням компонентів показало, що вона найвища для композитів nSiO₂/ПС (2:1) та нГАП/ПС (4:1), і залежить від морфології, S_{БЕТ}, а також від природи полісахариду, що проявляється в особливостях рН-залежності. В кислому середовищі найбільша сорбція відбувається на пектинвмісних композитах, тоді як в нейтральному максимальна сорбція притаманна композитам з альгінатом натрію, а в лужному – з агаром.

Ключові слова: змішані оксидні нанокompозити, гідродисперсії, агрегативна та седиментаційна стабільність, адсорбція полімерів, гідрофільні-гідрофобні властивості, імерсійне змочування, полімер-оксидні композити

ANNOTATION

Goncharuk O.V. Electrosurface and structural properties of aqueous dispersions of nanosized oxides of metals and silica and their stabilization. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a doctor degree of science in chemistry by specialty 02.00.11 – «Colloid Chemistry» – F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the investigation and systematic study of the relationships between the composition, surface structure and morphology of mixed nanooxides and the properties of their aqueous dispersions, such as ζ -potential, rheological properties, aggregation and sedimentation stability. The structure of mixed nanooxides of different composition, obtained by the pyrogenic method and the method of deposition on the surface of the nanocarrier, was studied by a set of methods: SEM, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, X-ray diffraction, IR spectroscopy.

The relationship between the surface structure of mixed nanooxides of M_xO_y/SiO_2 composition ($M=Ti, Al, Ni, Co, Zn, Zr, Cu, Mn, Ce$), their morphological features depending on the synthesis method and electrosurface properties in aqueous dispersions is considered. The synthesis of precipitated mixed oxide nanocomposites (MONC) of M_xO_y/SiO_2 composition (where $M = Ni, Zn, Mn, Co, Ti, Zr, Ce$) obtained by the two-stage method of guest phase deposition on the surface of nanosilica ($nSiO_2$, fumed silica A300): solvate-stimulated application of nitrate acetates or nitrates these metals to $nSiO_2$ surface followed by thermolysis to obtain oxides is described. It is shown that after modification of $nSiO_2$ with guest oxides the surface of MONC can be a solid solution structure with isomorphic substitution of Si atoms on M or it can be a mosaic structure of the initial SiO_2 surface areas and amorphous or crystalline second oxide, the ratio of which depends on the surface concentration of guest oxide (C_X). The content of Si–OH groups in MONC decreases in comparison with the initial SiO_2 . The distribution of the second phase on the surface of $nSiO_2$ was estimated by IR, X-ray diffraction and TEM data.

The processes of surface charge and double electric layer (EDL) formation at the interface depending on the surface structure of individual and mixed nanooxides of metals and Si are considered, the pH dependence of ζ -potential and surface charge density (σ_0), particle size distribution (PSD) in low-concentrated aqueous dispersions. The analysis of research results by photon correlation spectroscopy (PCS) and electrophoresis for aqueous dispersions of binary M_xO_y/SiO_2 (where $M = Ni, Zn, Mn, Co$) and triple $M1_xO_y/M2_xO_y/SiO_2$ (where $M1 = Zr$ or $Ni, M2 = Ce, Ti$ or Co) MONC with different content of M_xO_y , synthesized by the method of deposition of the guest oxide phase on $nSiO_2$ surface, studied their electro-surface properties in an aqueous medium. It is shown that for binary and ternary oxides based on $nSiO_2$ the concentration and types of surface OH groups: separate, vicinal, double, terminal, bridge, such as $Si-OH, M-OH, M-O(H)-Si, M1-O(H)-M2$ (where M are metal atoms), $Si-O-Si$ determine the features of their interaction with the environment, the formation of EDL in aqueous dispersions, adsorption processes and interaction with polar and nonpolar liquids during wetting. It was found that the modification of the $nSiO_2$ surface by the M_xO_y phase affects $\sigma_0(pH)$ and pH_{PZC} and leads to significant changes in the $\zeta(pH)$ -curve and isoelectric point (pH_{IEP}) depending on the content of the guest oxide phase and its crystalline or amorphous structure. It was shown that the surface charge formation in an aqueous medium depends on the mixed oxides structure, namely on the presence of surface areas with the structure of individual oxides or solid solutions, which determine the concentration and acidic properties of surface OH groups. It was found that fumed binary oxides with a high content of the second oxide σ_0 is greater than σ_0 of individual oxides due to the higher acidity of the bridging OH-groups on their surface. For mixed oxides synthesized by the precipitation method of guest oxide to SiO_2 , it was found that the additive effect on the electro-surface properties is characteristic, which depends on the second oxide phase distribution on the SiO_2 surface. Zn and Mn oxides can form the structure of a solid solution, while Ni and Co oxides form a separate phase with a crystallite size of 11-13 nm.

The influence of polymers and electrolytes on the structure formation processes in $n\text{SiO}_2$ aqueous dispersions, namely their aggregative and sedimentation stability and rheological properties, has been studied. The relationships between the adsorption of polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene oxide (POE) and polyvinylpyrrolidone (PVP) of different molecular weights (M_w) on $n\text{SiO}_2$ and the sedimentation and aggregation stability of aqueous dispersions were analyzed. It is shown that the adsorption isotherms for polymers correspond to Langmuir-type isotherms, and the maximum adsorption of polymers increases with M_w increasing. This indicates that the adsorption of POE, PVA and PVP proceeds with the formation of loops and free tails. The relative contribution of the loops decreases with M_w increasing. PVA forms the longest tails, and PVP is sorbed most flatly due to the features of functional groups: C–OH in PVA forms strong hydrogen bonds of the polymer–polymer, polymer– SiO_2 surface, polymer–water molecules types, while C=O in PVP does not form hydrogen-polymer bonds. Comparative analysis of rheological properties and sedimentation stability of $n\text{SiO}_2$ aqueous dispersions in the presence of polymers and surfactants and mechanisms of stabilization and flocculation of nanooxides in the presence of water-soluble nonionic polymers and surfactants (ethonium) in aqueous dispersions considered in the work have shown that interaction of polymer and surfactant with nanoparticles: creation of bridge bonds due to adsorption of polymer on different particles at low C_{polym} (up to 50-70% of the adsorption monolayer) and high C_{solid} or formation of a dense adsorption layer around silica particles at high C_{polym} , which promotes steric stabilization. It is shown that the functional groups and M_w of polymers determine their conformation in the adsorption layer and the ability to intermolecular interaction after complete coverage of the $n\text{SiO}_2$ surface, namely for PVP and POE polymer-polymer interaction is weaker than the interaction with the SiO_2 surface with the formation of $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ hydrogen bonds or $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{CH}_2)_2<$, while PVA is characterized by strong polymer-polymer hydrogen bonds due to the presence of C-OH groups, which leads to gelation in $n\text{SiO}_2$ dispersions. Thus, the complex effect of molecular weight (M_w) and nature of functional groups of polymers and surfactants on adsorption, sedimentation stability and rheological properties

of dispersions was revealed. The influence of potential-determining and non-indifferent electrolytes on aggregative and sedimentation stability and rheological properties of nanosilica aqueous dispersions is considered. It has been found that indifferent electrolytes lead to coagulation of SiO_2 particles in the far energy minimum, which is reflected in an increase in the hydrodynamic size of aggregates at low C_{SiO_2} and an increase in the viscosity of dispersions at high C_{SiO_2} . For the studied chlorides, the effect is enhanced in the series of cations: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, which corresponds to an increase of radii and a decrease in the hydrate shells, and the effect of anions on the increase in viscosity corresponds to an increase in the hydrate shell in the series $\text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ for Na salts.

The interactions of nanooxides with polar and nonpolar liquids and hydrophilic/hydrophobic properties of their surface were studied by microcalorimetry. It is shown that all mixed nanooxides have hydrophilic properties, which are determined by the distribution of oxide phases and the formation on the surface of the solid solution structure with the formation of bridge $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$ groups, which have greater polarity and hydrophilicity than terminal OH groups. For ternary and binary fumed mixed oxides with high TiO_2 content and for precipitated ZnO/SiO_2 an increase in hydrophilicity is observed compared to individual ones: K_h of such MONCs is higher than for individual oxides. It was found that the modification of $n\text{SiO}_2$ with the substitution of polar Si-OH to nonpolar trimethylsilyl (TMS) groups leads to a linear decrease in the heat of immersion in TEA, isopropanol, acetonitrile with increasing degree of modification by TMS, due to their ability to polar and donor-acceptor interactions with surface OH groups, while the heat of immersion in nonpolar hexane and n-decane is not affected by the degree of modification because their interaction occurs only due to van der Waals forces. Modification of the SiO_2 surface with polymers affects the surface layer structure and can both increase the hydrophilicity (PVP, PVA) and reduce it (POE, PDMS). Surface modification by TMS groups with a degree of coverage > 0.7 or PDMS with a content of > 10 wt%. leads to hydrophobization of the $n\text{SiO}_2$ surface while maintaining high dispersity, which allows obtaining effective thickeners of hydrophobic media. The

heat of wetting with water $n\text{SiO}_2$ with a degree of TMS coating > 0.7 is lower than with saturated hydrocarbons, which is due to the high mutual affinity of water molecules and low ability to nonpolar interactions and confirms the adequacy of the assessment of hydrophilic properties using Reh binder hydrophilicity index K_h .

Hydrophobic composites $n\text{SiO}_2/\text{PDMS}$ were synthesized using PDMS with different macromolecule lengths by chemical grafting of PDMS to the SiO_2 surface and adsorption modification from a solution of PDMS in hexane. A comprehensive study of the dependence of the structure of $n\text{SiO}_2/\text{PDMS}$ composites and the molecular dynamics of the interfacial polymer layer depending on the ratio of components, the length of macromolecules and the method of modification showed that when grafting short chains PDMS obtained by breaking the macromolecule with dimethyl carbonate an interfacial layer of the rigid fraction of the amorphous polymer forms in the composite, while physical adsorption forms a mobile fraction that exhibits the properties of unbound bulk polymer.

The efficiency of a new effective method of controlling the properties of macro- and micro-wetting of the hydrophobic surface of polymer films by varying the relief by modifying such films with SiO_2 nano- and microparticles, which was proposed and implemented in the synthesis of filled siloxane and polystyrene films, is proved. In studying the possibilities of using nano- and microparticles as fillers and their influence on the structure and hydrophobic properties of film coatings, it was determined that (i) modification of siloxane films with SiO_2 nanoparticles allows to obtain a combined surface roughness at both micro- and nanolevel, providing superhydrophobic films; (ii) pre-modifying the surface of $n\text{SiO}_2$ with hydrophobic groups or polymers changes its distribution in the film and the surface relief of the filled polystyrene films, which determines their hydrophobic properties; modification of siloxane films with SiO_2 microparticles leads to a significant increase in surface roughness and superhydrophobicity at low filler content (55 – 110 mg/ml in the mixture for synthesis).

The synthesis, structural characteristics, physicochemical and functional properties of nanocomposites based on synthetic and natural hydrophilic polymers and inorganic nanoparticles are considered: $n\text{SiO}_2$, titanium-silica (ST20), nanohydroxyapatite (nHAP),

magnetite/Laponite[®] nanocomposites (MLAP). Multifunctional thermo- and magnetically sensitive composites were synthesized on the basis of poly (N-isopropylacrylamide) polymer (NIPAA) and MLAP as an inorganic nanosized crosslinking agent. Their structure, thermosensitive, magnetic and sorption-diffusion properties have been studied. To model the factors important for the targeted delivery and release of bioactive compounds, the influence of the composition and structure of the hydrogel on its thermal sensitivity, sorption capacity, and release of the anticancer drug 5-fluorouracil was studied. MLAPs with mass ratios of magnetite/Laponite[®] from 2:1 to 1:8 were synthesized by a single-stage method of coprecipitation in an aqueous medium, which provided colloidal stability, narrow distribution of magnetic nanoparticles by size and control of $C_{Fe_3O_4}$. The structure of MLAP and nanocomposite hydrogels of NIPAA was characterized by SEM, X-ray diffraction and IR spectroscopy. The synthesized composite of MLAP and nanocomposite hydrogels showed a pronounced magnetic sensitivity. MLAP composite can be attributed to soft magnetic materials (paramagnetics) with a small area of the hysteresis loop: the value of the coercive force H_c is 37 Oe, and the specific saturation magnetization σ_s is equal to $3.2 \text{ G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$.

Based on the analysis of the effect of adsorption interaction between natural polymers and inorganic nanoparticles on the structural and functional properties, the synthesis of composites based on $n\text{SiO}_2$, titanium silica (ST20), nanohydroxyapatite (nHAP) and polysaccharides (PS: alginate, sodium alginate) highly esterified pectins) with increased sorption activity against metal ions from aqueous media was proposed and implemented. The efficiency of such sorbents due to the presence of functional groups of PS, capable of electrostatic or complex interaction with metal cations, and mesoporous structure with a high specific surface area, proved in relation to the sorption of Sr(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions. Comparison of the structure and adsorption capacity of Sr (II) composites with different ratios of components showed that it is highest for composites $n\text{SiO}_2/\text{PS}$ (2:1) and nHAP/PS (4:1), and depends on the morphology, S_{BET} , and also on the polysaccharide structure, which is manifested in the features of pH dependence. In an acidic environment the greatest sorption occurs on

pectin-containing composites, while in a neutral environment, the maximum sorption is inherent in composites with sodium alginate, and in alkaline environment - with agar.

Key words: mixed nanooxide composites, aqueous dispersions, aggregative and sedimentation stability, polymers adsorption, hydrophilic-hydrophobic properties, immersion wetting, polymer-oxide composites.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И., Мищук О.А., Спивак О.А., **Гончарук Е.В.**, Андрийко Л.С., Геращенко И.И., Чуйко А.А. Роль поверхности в формировании свойств пирогенных нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. *Химия, физика и технология поверхности*. 2006. Вып.11,12. С. 204-220. (Особистий внесок: визначення електроповерхневих властивостей, теплот змочування, аналіз та інтерпретація результатів)
2. Gun'ko V.M., Blitz J.P., Gude K., Zarko V.I., **Goncharuk E.V.**, Nychiporuk Y.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Mishchuk O.A., Pakhovchishin S.V, Gorbik P.P. Surface structure and properties of mixed fumed oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V.314(1). P. 119-130. **Q1** (Особистий внесок: визначення електроповерхневих властивостей, ентальпії змочування, аналіз результатів)
3. Gun'ko V.M., Pissis P., Spanoudaki A., Zarko V.I., Nychiporuk Yu. M., Andriyko L.S., **Goncharuk E.V.**, Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G. Relaxation phenomena in poly(vinyl alcohol)/fumed silica affected by interfacial water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V.312(2). P. 201-213. **Q1** (Особистий внесок: синтез полімер-оксидних композитів, дослідження їх структурних властивостей)
4. Gun'ko V.M., Zarko V.I., **Goncharuk E.V.**, Andriyko L.S., Turov V.V., Nychiporuk Y.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Gabchak A.L., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Yurchenko G.R., Mishchuk O.A., Gorbik P.P., Pissis P., Blitz J.P. TSDC spectroscopy of relaxation and interfacial phenomena. *Advances Colloid Interface Sci.* 2007. V.131. P. 1-89. **Q1** (Особистий внесок: експериментальні дослідження зв'язаної води в гідродисперсіях ТСД методом)
5. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., **Goncharuk E.V.**, Gerashchenko I.I., Turova A.A., Mironyuk I.F., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J, Janusz W. Comparative characterization of polymethylsiloxane hydrogel and silylated fumed silica and silica gel. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V.308(1). P. 142-

156. **Q1** (*Особистий внесок: реологічні дослідження та визначення розподілу частинок за розміром*)

6. Gun'ko V.M., Nychiporuk Y.M., Zarko V.I., **Goncharuk E.V.**, Mishchuk O.A., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Skwarek E., Janusz W., Yurchenko G.R., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Turov V.V., Gorbik P.P., Blitz J.P., Gude K. Relations between surface compositions and properties of surfaces of mixed fumed oxides. *Applied Surface Science*. 2007. V.253. P. 3215-3230. **Q1** (*Особистий внесок: визначення електроповерхневих властивостей, теплот змочування, аналіз та інтерпретація результатів*)

7. Gun'ko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., **Goncharuk E.V.**, Nychiporuk Yu.M., Zarko V.I., Blitz J.P. Influence of different treatments on characteristics of nanooxide powders alone or with adsorbed polar polymers or proteins. *Powder Technology*. 2008. V.187(2). P. 146-158. **Q1** (*Особистий внесок: синтез полімер-оксидних композитів, дослідження структури*)

8. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., **Goncharuk E.V.**, Nychiporuk Y.M., Turova A.A., Gorbik P.P., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Pissis P., Blitz J.P. Regularities in the behaviour of nanooxides in different media affected by surface structure and morphology of particles. *Nanomaterials and Supramolecular Structures*. A.P. Shpak, P.P. Gorbyk (Eds.). Springer, Dordrecht. 2009. P. 93-118. (*Особистий внесок: експериментальне визначення електроповерхневих властивостей, теплот змочування, аналіз результатів*)

9. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Oranska O.I., **Goncharuk E.V.**, Nychiporuk Y.M., Pakhlov E.M., Yurchenko G.R., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Derzhypolskyi A.G., Melenevsky D.A., Blitz J.P. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions. *Powder Technology*. 2009. V.195(3). P. 245-258. **Q1** (*Особистий внесок: визначення структурних властивостей, аналіз та інтерпретація результатів*)

10. Gun'ko V.M., Blitz J.P., Zarko V.I., Turov V.V., Pakhlov E.M., Oranska O.I., **Goncharuk E.V.**, Gornikov Y.I., Sergeev V.S., Kulik T.V., Palyanytsya B.B.,

Samala R.K. Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V.330(1). P. 125-137. **Q1** (Особистий внесок: мікрокалориметричні та ТСД експериментальні дослідження)

11. Гончарук О.В., Малишева М.Л., Зарко В.І., Гриценко В.Ф. Структуроутворення в дисперсіях пірогенного кремнезему в присутності неіндиферентних електролітів. *Наноструктурное материаловедение*. 2010. № 2. С.16-23. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, реологічні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів)

12. Gun'ko V.M., Yurchenko G.R., Turov V.V., Goncharuk E.V., Zarko V.I., Zabuga A.G., Matkovsky A.K., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Phillips G.J., Mikhalovsky S.V. Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. V.348(2). P. 546–558. **Q1** (Особистий внесок: мікрокалориметричні дослідження ентальпії змочування, аналіз результатів)

13. Sulym I.Y., Borysenko M.V., Goncharuk O.V., Terpilowski K., Zukocinski G., Chibowski E., Gun'ko V.M. Structural and hydrophobic-hydrophilic properties of nanosilica/zirconia alone and with adsorbed PDMS. *Applied Surface Science*. 2011. V. 258 (1). P. 270-277. **Q1** (Особистий внесок: визначення гідрофобних властивостей різними методами)

14. Драніс Ю.В., Гончарук О.В., Воронін Є.Ф., Пахлов Є.М., Міщенко В.М., Малишева М.Л. Реологічні властивості дисперсій модифікованих триметилсилільними групами кремнеземів у вазеліновій олії. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т.3(2). С. 184-191. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, модифікування кремнезему, реологічні дослідження)

15. Гончарук О.В., Малишева М.Л., Драніс Ю.В., Пахлов Є.М., Сулим І.Я., Міщенко В.М. Синтез та визначення гідрофобності високодисперсних кремнеземів, модифікованих триметилсилільними групами. *Українській хімічний журнал*. 2013. Т.79(12). С. 21-27. (Особистий внесок: планування

експерименту, модифікування кремнезему, мікрокалориметричні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів)

16. Turov V.V., Gun'ko V.M., Zarko V.I., **Goncharuk O.V.**, Krupska T.V., Turov A.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Interfacial behavior of n-decane bound to weakly hydrated silica gel and nanosilica over a broad temperature range. *Langmuir*. 2013. V.29(13). P. 4303-4314. **Q1** (Особистий внесок: мікрокалориметричні дослідження, інтерпретація результатів)

17. Gun'ko V.M., Turov V.V., Myronyuk I.F., **Goncharuk O.V.**, Pakhlov E.M., Bezruka N.A., Skwarek E., Janusz W., Blitz J.P. Interfacial phenomena at a surface of partially silylated nanosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014. V.434. P. 28–39. **Q1** (Особистий внесок: мікрокалориметричні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів)

18. **Goncharuk O.V.** The heat of immersion of modified silica in polar and nonpolar liquids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V.120(2). P. 1365-1373. **Q2**.

19. **Goncharuk O.V.**, Sulym I.Ya., Terpilowski K., Pakhlov E.M. Effect of the synthesis methods on hydrophobic properties of modified silica. *Adsorption Science and Technology*. 2015. V.33(6-8). P. 709-714. **Q3** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, модифікування нанокремнезему, аналіз та інтерпретація результатів)

20. Terpilowski K., Rymuszka D., **Goncharuk O.V.**, Sulym I.Y., Gun'ko V.M. Wettability of modified silica layers deposited on glass support activated by plasma. *Applied Surf. Sci.* 2015. V. 353.P. 843-850. **Q1** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів)

21. Sulym I., **Goncharuk O.**, Skwarek E., Sternik D., Borysenko M.V., Derylo-Marczewska A., Janusz W., Gun'ko V.M. Silica-supported ceria–zirconia and titania–zirconia nanocomposites: Structural characteristics and electro-surface properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2015. V 482. P. 631–638. **Q2**

(Особистий внесок: дослідження електроповерхневих властивостей, розподілу частинок за розміром в дисперсіях, аналіз результатів)

22. Gun'ko V.M., **Goncharuk O.V.**, Goworek J. Evaporation of polar and nonpolar liquids from silica gels and fumed silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects: Physicochem. Eng. Aspects*. 2015. V.474. P. 52–62. **Q2**

(Особистий внесок: експериментальне дослідження кінетики випаровування)

23. Gun'ko V.M. Zarko V.I., **Goncharuk O.V.**, Matkovsky A.K., Remez O.S., Skubiszewska-Zięba J., Wojcik G., Walusiak B., Blitz J.P. Nature and morphology of fumed oxides and features of interfacial phenomena. *Applied Surface Science*. 2016. V.366. P. 410–423. **Q1** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, дослідження кінетики випаровування)

24. Sulym I., **Goncharuk O.**, Sternik D., Skwarek E., Derylo-Marczewska A., Janusz W., Gun'ko V.M. Silica-Supported titania-zirconia nanocomposites: structural and morphological characteristics in different media. *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11:111. (9 с.). **Q2** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту методом ЛКС, аналіз результатів)

25. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., **Goncharuk O.V.**, Pakhlov E.M., Skubiszewska-Zięba J., Blitz J.P. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. V.235. P.108-189. **Q1** (Особистий внесок: дослідження структури оксидів, теплот змочування, кінетики випаровування рідин)

26. **Goncharuk O.**, Gun'ko V.M., Ugnivenko A., Terpilowski K., Skwarek E., Janusz W. Effect of Ethonium Adsorption on Structure Formation in Nanosilica Dispersions. *Nano Research and Applications*. 2017. V.3(3):12. (7 p.). (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)

27. **Goncharuk O.**, Andriyko L., Korotych O., Marynin A., Zarko V., Ukrainets A., Gun'ko V.M., Malysheva M. Influence of Indifferent Electrolytes on Formation of Coagulative Structures in Aqueous Silica Dispersions. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2017. V.5 (2). P. 40-48. (Особистий внесок: планування та

проведення експерименту, аналіз та інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)

28. Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., **Goncharuk O.V.**, Andriyko L.S., Marynin A.I., Ukrainets A.I., Charnas B., Skubiszewska-Zięba J., Blitzd J.P. Influence of hydrophobization of fumed oxides on interactions with polar and nonpolar adsorbates. *Applied Surface Science*. 2017. V.423. P. 855-868. **Q1** (Особистий внесок: дослідження кінетики випаровування полярних та неполярних рідин)

29. Skwarek E., **Goncharuk O.**, Sternik D., Janusz W., Gdula K., Gun'ko V.M. Synthesis, structural, and adsorption properties and thermal stability of nanohydroxyapatite/polysaccharide composites. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:155. (12 с.). **Q1** (Особистий внесок: синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів, підготовка статті до друку)

30. Sulym I., **Goncharuk O.**, Sternik D., Terpilowski K., Derylo-Marczewska A., Borysenko M.V., Gun'ko V.M. Nanooxide/polymer composites with silica@PDMS and Ceria-Zirconia-Silica@PDMS:textural, morphological, and hydrophilic/hydrophobic features. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:152. **Q1** (10 с.). (Особистий внесок: мікрокалориметричні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)

31. Wiśniewska M., Terpilowski K., Perez Huertas S., Ostolska I., Szewczuk-Karpisz K., **Goncharuk O.** Turbidimetric Studies of Colloidal Silica/Aqueous Solution System Stability. *Surface Innovations*. 2017. V.5 (3). P.138-146. **Q2** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, турбідиметричні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів)

32. Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., **Goncharuk O.V.**, Andriyko L.S., Nychiporuk Yu.M., Balakin D.Yu., Sternik D., Derylo-Marczewska A. Nanosilica modified by polydimethylsiloxane depolymerized and chemically bound to nanoparticles or physically bound to unmodified or modified surfaces: Structure and interfacial phenomena. *Journal of colloid and interface science*. 2018. V.529. P. 273-282. **Q1** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз та інтерпретація результатів)

33. Skwarek E., **Goncharuk O.V.**, Janusz W., Pakhlov E.M., Gun'ko V.M. Heats of immersion of hydroxyapatite and hydroxyapatite/fumed oxides composites in water and n-decane. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V.215. P. 99-103. **Q2** (Особистий внесок: проведення мікрокалориметричних досліджень, аналіз результатів, підготовка статті)
34. Kołodyńska D., Gęca M., Skwarek E., **Goncharuk O.** Titania-Coated Silica Alone and Modified by Sodium Alginate as Sorbents for Heavy Metal Ions. *Nanoscale Research Letters*. 2018. 13: P.96. (12 p.). **Q1** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів, підготовка статті)
35. Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., Nosal-Wiercińska A., Terpilowski K., **Goncharuk O.** Comparison of adsorption affinity of anionic polyacrylamide for nanostructured silica-titania mixed oxides. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V.258. P. 27-33. **Q1** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, аналіз та інтерпретація результатів)
36. Terpilowski K., **Goncharuk O.**, Gun'ko V.M. Macro and micro wettability of hydrophobic siloxane films with hierarchical surface roughness. *Smart Materials and Structures*. 2018. V.27(7). 075002. (9 p.). **Q1** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів)
37. Terpilowski K., Rymuszka D., **Goncharuk O.**, Yakovenko L. Equilibrium Contact Angle and Determination of Apparent Surface Free Energy Using Hysteresis Approach on Rough Surfaces. *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*. 2018. V.3. P. 331-347. (Особистий внесок: синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів)
38. Terpilowski K., **Goncharuk O.** Hydrophobic properties of hexamethyldisilazane modified nanostructured silica films on glass: Effect of plasma pre-treatment of glass and polycondensation features. *Materials Research Express*. 2018. V.5(1). P.016409. **Q3** (Особистий внесок: синтез композиційних покриттів, дослідження структури, інтерпретація результатів)

39. Mironyuk I.F., Gun'ko V.M., Vasylyeva H.V., **Goncharuk O.V.**, Tatarchuk T.R., Mandzyuk V.I., Bezruka N.A., Dmytrotsa T.V. Effects of enhanced clusterization of water at a surface of partially silylated nanosilica on adsorption of cations and anions from aqueous media. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V.277. P. 95-104. **Q1** (Особистий внесок: проведення синтезу та мікрокалориметричних досліджень, інтерпретація результатів)
40. **Goncharuk O.**, Shipul O., Dyachenko A., Ischenko O., Andriyko L., Marynin A., Pakhlov E., Oranska O., Borysenko M. Silica-supported Ni and Co nanooxides: Colloidal properties and interactions with polar and nonpolar liquids. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V.285. P. 397-402. **Q1** (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез змішаних наноксидів, аналіз та інтерпретація результатів)
41. Klonos P.A., **Goncharuk O.V.**, Pakhlov E.M., Sternik D., Deryło-Marczewska A., Kyritsis A., Gun'ko V.M., Pissis P. Morphology, Molecular Dynamics, and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane. *Macromolecules*. 2019. V.52. P. 2863-2877. **Q1** (Особистий внесок: планування експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів)
42. **Goncharuk O.**, Bogatyrov V., Kazakova O., Galaburda M., Oranska O., Skwarek E., Waniak-Nowicka H., Janusz W., Gun'ko V. Silica-supported Ni_xO_y , Zn_xO_y and Mn_xO_y nanocomposites: physicochemical characteristics and interactions with water and n-decane. *Bulletin of Materials Science*. 2019. 42:243. (11 с.). **Q3** (Особистий внесок: планування та дослідження структури наноксидів, електроповерхневих властивостей, імерсійного змочування, підготовка статті до друку)
43. **Goncharuk O.**, Malysheva M., Terpilowski K., Pyrez Huertas S., Gun'ko V. Influence of water-soluble nonionic polymers adsorption on colloidal properties of nanosilica dispersions. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2019. V. 7(1). P. 57-

73. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, аналіз та інтерпретація результатів, підготовка статті)

44. Gun'ko V.M., Turov V.V., **Goncharuk O.V.**, Pakhlov E.M., Matkovsky O.K. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. *Поверхня*. 2019. Т.26(11). С. 3-269. (Особистий внесок здобувача: проведення досліджень електроповерхневих властивостей, теплот змочування, аналіз результатів)

45. **Гончарук О.В.**, Сулим І.Я. Дослідження реологічних властивостей суспензій пірогенного кремнезему, модифікованого полідиметилсилоксаном, у вазеліновій олії. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2019. Т.10(3), С. 238-247. (Особистий внесок: визначення структурних та реологічних властивостей, аналіз результатів)

46. **Goncharuk O.**, Samchenko Yu., Sternik D., Kernosenko L., Poltorats'ka T., Pasmurtseva N., Abramov M., Pakhlov E., Derylo-Marczewska A. Thermosensitive hydrogel nanocomposites with magnetic laponite nanoparticles. *Applied Nanoscience*. 2020. V.10. P. 4559–4569. IF=3,807, **Q2** (Особистий внесок: планування та проведення досліджень структури, термічних властивостей ДСК методом, інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)

47. **Goncharuk O.V.**, Samchenko Yu.M., Kernosenko L.O., Korotych O.I., Poltoratska T.P., Pasmurtseva N.O., Oranska O., Sternik D., Mamyshev I. Thermoresponsive Hydrogels Physically Crosslinked with Magnetically Modified Laponite® Nanoparticles. *Soft Matter*. 2020. V.16(24). P. 5689-5701. IF=3,14 (Особистий внесок: проведення досліджень структури, магнітних та термічних властивостей, інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)

48. Chibowski S., Wiśniewska M., Wawrzekiewicz M., Hubicki Z., Goncharuk O. Electrokinetic properties of silica-titania mixed oxide particles dispersed in aqueous solution of C.I. Direct Yellow 142 dye – effects of surfactant and electrolyte presence. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2020. V.56(6). P. 6-13. (Особистий

внесок: проведення досліджень електрокінетичних властивостей, інтерпретація результатів)

49. Sulym I., **Goncharuk O.**, Terpilowski K., Borysenko M., Chibowski E. Study of hydrophilic/hydrophobic properties of ZrO_2/SiO_2 nanocomposites with adsorbed PMS-20,-1000. *The 13-th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*. Book of abstracts. Palanga, Lithuania. 27-31 August 2011. P.123
50. **Goncharuk O.V.**, Malysheva M.L. Adsorption of the water soluble polymers of various molecular weight on the pyrogenic silica surface. *The 14-th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*. Book of abstracts. Palanga. 27-31 August 2012. P. 118.
51. Sulym I., **Goncharuk O.** Hydrophobicity of PMS/oxide composites. *The 14-th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*. Book of abstracts. Palanga, Lithuania. 27-31 August 2012. P.123.
52. **Goncharuk O.**, Sulym I., Terpilovski K., Chibowski E. The synthesis methods effect on highly dispersed silica hydrophobic properties. *The 15th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*. Palanga, Lithuania. 27-31 August 2013. P.137
53. **Goncharuk O.V.** The Heat of Immersion of Modified Silica in Polar and Nonpolar Liquids. *The 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT)*. Kyiv. Ukraine. May 20-21. 2014. P.33.
54. Sulym I., Terpilowski K., **Goncharuk O.** Study of Hydrophobicity of CeO_2-ZrO_2/SiO_2 Nanooxides with Adsorbed Polydimethylsiloxane. ICVMTT34 and "Modern Problems of Surface Chemistry". 19-23 May, 2014. P.185.
55. Kazakova O., **Goncharuk O.**, Pakhlov E., Klonos P., Sternik D., Kyritsis A., Pissis P., Derylo-Marczewska A., Gun'ko V.M. Structural features and thermal behavior of nanosilica with grafted PDMS of different molecular weight. *Ukrainian-Polish Scientific Conference «Membrane and sorption processes and technologies»*. Kyiv. 2017. P.120-122.

56. **Goncharuk O.V.**, Bogatyrov V.M., Kazakova O.O., Oranska O.I., Galaburda M.V., Skwarek E., Janusz W., Gun'ko V.M. Silica-supported Ni_xO_y , Zn_xO_y and Mn_xO_y nanocomposites: electro-surface properties and interaction with water and n-decane. 2017. *International research and practical conference «Nanotechnologies and nanomaterials NANO-2017»*. Chernivtsi, Ukraine. August 23-26, 2017. P. 40.
57. **Goncharuk O.V.**, Ugnivenko A.P., Terpilowski K., Skwarek E., Gun'ko V.M. Effect of ethonium adsorption on structure formation in nanosilica dispersions. *Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. 2018. Kyiv. P.66.
58. **Goncharuk O.V.**, Shipul O.I., Ishchenko O.V., Dyachenko A.G., Pakhlov E.M., Borysenko M.V., Gornikov Yu.I., Oranska O.I. Synthesis and investigation of structural features of silica-supported nickel and cobalt nanocomposite oxides. *Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. Kyiv. 2018. P.55.
59. Sulym I.Y., Terpilowski K., **Goncharuk O.V.** Hydrophobicity of $SiO_2@PDMS$ and $TiO_2-ZrO_2-SiO_2@PDMS$ nanocomposites, *XVI Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental studies of Interfacial and their technological application Phenomena*. Lublin. 28-31 August 2018. Book of Abstracts. p.156.
60. Wawrzekiewicz M., Wiśniewska M., Polska-Adach E., **Goncharuk O.**, Kotlinska G. Influence of mixed oxides composition on adsorptive removal of azo dye ponceau 4R from waste water. *XVI Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental studies of Interfacial and their technological application Phenomena*. Lublin. 28-31 August 2018. Book of Abstracts. p.181.
61. **Goncharuk O.**, Samchenko Yu., Pasmurtseva N., Kernosenko L., Poltorats'ka T. Porous hybrid polyvinyl alcohol acetals nanocomposites with magnetic laponite for efficient dyes adsorption. *The 21st International Conference-School Advanced Material and Technologies*. Palanga, Lithuania. 19-23 August 2019. P.121.

62. Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., Nosal-Wiercińska A., **Goncharuk O.**, Gun'ko V. Mixed oxides with different composition as adsorbents of polymeric substances from aqueous solutions. *Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. Kyiv. 2019. Book of Abstracts. P.206.
63. Dyachenko A.G., Ischenko O.V., **Goncharuk O.V.**, Mischanchuk O.V. Ni-Co/Silica nanocomposites for CO₂ hydrogenation: A role of carrier surface. *Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. Kyiv. 2020. Book of Abstracts. P.58

ЗМІСТ

ВСТУП	34
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗМІШАНИХ НАНОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	42
1.1. Змішані наноксиди: особливості структури, практичне використання (літературний огляд)	42
1.2. Структурні особливості пірогенних індивідуальних та змішаних наноксидів	44
1.2.1. Пірогенний кремнезем	47
1.2.2. Пірогенні титанокремнеземи	50
1.2.3. Пірогенні алюмокремнеземи	53
1.3. Осаджені змішані наноксиди на основі нанокремнезему	56
1.3.1. Серія нанокompозитів M_xO_y/SiO_2 ($M= Ni, Mn, Zn$): залежність структури від концентрації гостьового оксиду	56
1.3.2. Синтез і дослідження структурних властивостей серії Ni- та Co- вмісних нанокompозитів на основі пірогенного SiO_2	67
1.3.3. Структура CeO_2-ZrO_2/SiO_2 і TiO_2-ZrO_2/SiO_2 нанокompозитів на основі пірогенного SiO_2	74
1.4. Методи дослідження структури та фізико-хімічних властивостей наноксидів, гібридних композитів та гідродисперсій на їх основі	79
1.4.1. Низькотемпературна адсорбція азоту і розрахунок розподілу пор за розміром	79
1.4.2. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) та тунельна електронна мікроскопія (ТЕМ)	82
1.4.3. Інфрачервона-спектроскопія (ІЧ)	83
1.4.4. Рентгено-структурний аналіз	83
1.4.5. Метод лазерної кореляційної спектроскопії	83
1.4.6. Визначення густини поверхневого заряду методом	86

потенціометричного титрування

1.4.7. Турбідиметричні дослідження стабільності гідродисперсій	87
1.4.8. Структурно-механічні методи	88
1.4.9. Мікрокалориметрія	90
1.4.10. Диференційна скануюча калориметрія (ДСК)	92
1.4.11. Методики дослідження адсорбції іонів металів з водних розчинів	92
РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В РОЗБАВЛЕНИХ ДИСПЕРСІЯХ ЗМІШАНИХ НАНООКСИДІВ МЕТАЛІВ ТА КРЕМНІЮ	95
2.1. Дослідження електроповерхневих властивостей пірогенних змішаних оксидів	95
2.2. Електроповерхневі властивості змішаних оксидів, отриманих методом осадження гостьової фази	100
2.2.1. Електроповерхневі властивості нанокompatитів з Ni_xO_y , Zn_xO_y і Mn_xO_y на основі пірогенного SiO_2	101
2.2.2. Електроповерхневі властивості Ni- та Co-вмісних нанокompatитів на основі нанокремнезему	104
2.2.3. Дослідження електроповерхневих властивостей CeO_2-ZrO_2/SiO_2 і TiO_2-ZrO_2/SiO_2 нанокompatитів на основі пірогенного SiO_2	109
РОЗДІЛ 3. СТАБІЛЬНІСТЬ ТА СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСІЙ НАНОКРЕМНЕЗЕМУ В ПРИСУТНОСТІ ВОДРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ, ПАР ТА ЕЛЕКТРОЛІТІВ	116
3.1. Вплив адсорбції водорозчинних неіоногенних полімерів на стабільність та колоїдні властивості дисперсій нанокремнезему	116
3.1.1. Адсорбція водорозчинних неіоногенних полімерів на SiO_2	119
3.1.2. Вплив водорозчинних полімерів на реологічні властивості гідродисперсій SiO_2	122
3.1.3. Агрегативна та седиментаційна стійкість гідродисперсій SiO_2 в	130

присутності водорозчинних неіоногенних полімерів

3.2. Вплив адсорбції етонію на формування структури в дисперсіях нанокремнезему	136
3.2.1. Дослідження адсорбції етонію на нанокремнеземі з водних розчинів	138
3.2.2. Вплив етонію на розподіл частинок за розміром (РЧР) в гідродисперсіях нанокремнезему	141
3.2.3. ζ -потенціал нанокремнезему в гідродисперсіях в присутності етонію	142
3.2.4. Стабільність гідродисперсій SiO_2 в присутності етонію	143
3.2.5. Реологічні властивості гідродисперсій SiO_2 в присутності етонію	146
3.3. Структурування дисперсій нанокремнезему в присутності потенціалвизначаючих та індиферентних електролітів	149
3.3.1. Структурування дисперсій нанокремнезему в присутності неіндиферентних електролітів	150
3.3.2. Вплив індиферентних електролітів на формування коагуляційної структури у гідродисперсіях SiO_2	159
РОЗДІЛ 4. ВЗАЄМОДІЯ ВИХІДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ НАНООКСИДІВ З ПОЛЯРНИМИ ТА НЕПОЛЯРНИМИ РІДИНАМИ В ПРОЦЕСІ ІМЕРСІЙНОГО ЗМОЧУВАННЯ	172
4.1. Вступ. Загальні уявлення про гідрофільність/гідрофобність, взаємодія з рідинами високодисперсних матеріалів	172
4.2. Вплив модифікування поверхні SiO_2 триметилсилільними (ТМС) групами на гідрофільні/гідрофобні властивості	176
4.3. Дослідження гідрофільних властивостей пірогенних змішаних оксидів	190
4.4. Гідрофільні властивості осаджених змішаних оксидів	196
4.5. Гідрофільні властивості композитів складу змішані оксиди/наногідроксиапатит	199

4.6. Вплив модифікування SiO_2 водорозчинними полімерами на взаємодію з водою та н-деканом	206
РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОФОБНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ ТА ПОЛІМЕРАМИ НАНОКРЕМНЕЗЕМУ	215
5.1. Вступ	215
5.2. Композити складу наноксид-ПДМС	218
5.2.1. Синтез та структура композитів з хімічно прищепленим та фізично-сорбованим ПДМС	218
5.2.2. Дослідження молекулярної динаміки полімерних нанокompозитів	237
5.2.2.1. Визначення температури склування та відносних об'ємів рухомої та твердої аморфних фракцій ПДМС в композитах з SiO_2	239
5.3. Використання наноксидів для модифікації гідрофобних плівок	244
5.3.1. Синтез наноструктурованих силоксанових плівок модифікованих наночастинками кремнезему	248
5.3.2. Гідрофобні властивості модифікованих плівок	251
5.3.3. Синтез та дослідження макро- і мікрозмочуваності гідрофобних силоксанових плівок з мікрочастинками SiO_2	261
5.3.4. Вплив триметилсилільованого SiO_2 на структурні та гідрофобні властивості наповнених полістирольних плівок	268
РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ З ПОКРАЩЕНИМИ СОРБЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ПРИРОДНИХ АБО СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ	277
6.1. Вступ	277
6.2. Розробка і дослідження нанокompозитних гібридних матеріалів як систем доставки ліків	281
6.2.1. Синтез нанокompозитів магнетит/лапоніт (МЛАП)	282

6.2.2. Структура та властивості нанокомпозитів МЛАП	284
6.2.3. Синтез нанокомпозитних гідрогелів з полі(НІПАА)/МЛАП	297
6.2.4. Структура та термічні властивості нанокомпозитних полі(НІПАА) гідрогелів	299
6.2.5. Термочутливість НКГ: вплив температури на набухання гідрогелів полі(НІПАА)	301
6.2.6. Адсорбція та вивільнення фторурацилу з нанокомпозитів МЛАП і полі(НІПАА)/МЛАП	309
6.3. Синтез, структурні, термічні та адсорбційні властивості композитів на основі неорганічних наночастинок та полісахаридів	314
6.3.1. Синтез нанокомпозитів $\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС	318
6.3.2. Структурні характеристики композитів $\text{nSiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС	320
6.3.3. Термічний аналіз композитів $\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС	332
6.3.4. Адсорбція $\text{Sr}(\text{II})$ на композитах $\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС	339
6.3.5. Адсорбційні властивості гібридних композитів ST20/АН по відношенню до двозарядних катіонів металів	345
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	353
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	358

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ДИСЕРТАЦІЇ

АН – альгінат натрію

ДМК – диметилкарбонат

ДСК – диференційна скануюча калориметрія

ЖАФ – жорстка аморфна фракція

ЗОНК – змішані оксидні наноккомпозити

ІРПР – інкрементальний розподіл пор за розміром

ККЗ – контактний кут змочування

КН, θ_a – кут натікання

КС, θ_r – кут стікання

КФ – кристалічна фракція

ЛКС – лазерна кореляційна спектроскопія

МЛАП – магнетит/лапоніт

МНЧ – магнітні наночастинки

МЧ – мікрочастинки

НК – наноккомпозити

НКГ – наноккомпозитний гідрогель

НЧ – наночастинки

ОФП – об'ємний фазовий перехід

ПВП – полі(вінілпіролідон)

ПВС – полі(вініловий спирт)

ПДМС – полі(диметилсилоксан)

ПЕО – полі(етилен оксид)

ПЗО – пірогенні змішані оксиди

ПНК – полімерні наноккомпозити

ПС – полісахарид

РАФ – рухома аморфна фракція

РСА – рентгеноструктурний аналіз

РЧР – розподіл частинок за розміром

ТГ – термогравіметрія

ТЕА – триетиламін

ТМС – триметилсилільні

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Змішані та індивідуальні наноксиди внаслідок розвиненої питомої поверхні широко використовуються в якості адсорбентів, наповнювачів, каталізаторів, або носіїв лікарських речовин. У всіх випадках практичного застосування їх можна розглядати як складову колоїдної системи з розподілом оксидних наночастинок в газовому або рідкому середовищі, а також в полімерах. Їх структура, морфологія і поверхневі властивості в значній мірі визначають взаємодії на межі розподілу фаз, а саме з дисперсійним середовищем та адсорбційні властивості по відношенню до низько- та високомолекулярних сполук, як і макровластивості колоїдних систем в цілому. Структура та концентрація активних центрів поверхні наноксидів, до яких належать ОН-групи в різних координаціях (бренстедівські), і неповно координовані атоми металів (льюїсівські), можуть суттєво розрізнятися в залежності від зв'язаного з киснем атому металу або металоїду, його координаційного числа, а для змішаних оксидів зі структурою твердого розчину від наявності сусіднього атому. Здатність до полярних чи неполярних взаємодій та дисоціації цих поверхневих ОН-груп обумовлює властивості наноксидів в різних середовищах. В гідродисперсіях частина поверхневих ОН-груп дисоціює або приєднує протони, утворюючи подвійний електричний шар (ПЕШ) навколо поверхні, який визначає агрегативну поведінку частинок, адсорбцію іонів металів і структурно-механічні властивості дисперсій, в той час як адсорбційні властивості наноксидів по відношенню до полімерів обумовлюються можливістю поверхневих ОН-груп утворювати водневі зв'язки з функціональними групами полімеру. Варіюючи склад і умови синтезу можна цілеспрямовано змінювати властивості колоїдних систем або композитів складу наноксид/полімер. Тому визначення взаємозв'язку умови синтезу–структура–властивості є актуальним для прогнозування і спрямованого регулювання властивостей різних колоїдних систем. Дослідження впливу морфології та поверхневих властивостей наноксидів на явища та процеси на межі розподілу фаз в газовому та водному середовищах, а також в наповнених полімерах дозволить

глибше розуміти ефекти та закономірності, що забезпечують їх поведінку в різних середовищах, але й для цілеспрямовано змінювати їх характеристики, важливі при конкретному використанні цих матеріалів в якості адсорбентів, наповнювачів та при біомедичних застосуваннях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота виконувалась згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренко НАН України в рамках держбюджетних тем Міністерства освіти та науки України: «Нові наноматеріали біомедичного призначення на основі гідрогелевих і біомінеральних колоїдних структур» (2017-2019 р. р., № держреєстрації 0110U001453 № 42/15-Н), «Процеси самоорганізації в складних колоїдних і біоколоїдних системах, наповнених індивідуальними та гібридними наночастинками різної природи» (2017-2019 р.р., № держреєстрації 0117U004046 2.16.2. III-10 1230) та згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України в рамках держбюджетних тем Міністерства освіти та науки України: Наноструктуровані композитні системи з регульованими властивостями на основі високодисперсних оксидів, органічних і неорганічних сполук для технічного і медичного призначення. 2017-2021, ДРН: 0117U004533; Нанооксидні системи з регульованою морфологією і будовою поверхні як адсорбенти, наповнювачі та носії лікарських речовин. 2012-2016, ДРН: 0115U005336; Дизайн складних оксидних наноматеріалів і біонаноккомпозитів на їх основі та дослідження явищ на границях розподілу у різних середовищах. 2010-2011, ДРН: 0110U003064;

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей впливу морфології та природи поверхні нанооксидів на структуру їх гідродисперсій, електрокінетичні властивості, та їх взаємодію з полярними та неполярними рідинами та полімерами, а також створення на основі нанооксидів та полімерів гібридних ефективних сорбентів та носіїв лікарських препаратів.

Для досягнення цієї мети були поставлені такі завдання:

- дослідження впливу методів синтезу та модифікування на морфологію та структуру індивідуальних та змішаних нанооксидів, отриманих пірогенним

способом і методом осадження на наноосії, та визначення їх впливу на загальні властивості дисперсій;

- визначення електрокінетичних властивостей та розподілу частинок індивідуальних та змішаних наноксидів за розміром в гідродисперсіях;
- визначення адсорбційних властивостей індивідуальних та змішаних наноксидів по відношенню до водорозчинних полімерів, ПАР, електролітів, та їх впливу на агрегативну та седиментаційну стабільність, на структурно-механічні властивості гідродисперсій;
- дослідження особливостей взаємодії змішаних оксидних нанокompatитів (ЗОНК) та модифікованого функціональними групами та полімерами нанокремнезему (nSiO_2) з полярними та неполярними рідинами в процесах змочування; оцінка гідрофобно-гідрофільних властивостей наноксидів;
- визначення впливу вихідного та модифікованого nSiO_2 на структуру композитів nSiO_2 /ПДМС та релаксаційні властивості ПДМС в композитах;
- дослідження впливу наноксидних наповнювачів на структуру та гідрофобні властивості наповнених ними полімерних плівок;
- дослідження впливу наноксидів на структуру та функціональні властивості їх композитів з природними (полісахариди) та синтетичними (N-ізопропілакриламід) полімерами.

Об'єкт дослідження. Гідродисперсії змішаних наноксидів, гібридні композити наноксид/полімер.

Предмет дослідження. Явища та процеси на межі розподілу фаз наноксид/дисперсійне середовище.

Методи дослідження. В роботі використовували такі експериментальні методи: скануюча електронна мікроскопія (СЕМ); низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту; мікрокалориметрія; диференційна скануюча калориметрія (ДСК); інфрачервона спектроскопія (ІЧ); рентгеноструктурний аналіз (РСА); лазерна кореляційна спектроскопія (ЛКС); потенціометрія; адсорбційні методи; реологічні та структурно-механічні дослідження.

Наукова новизна отриманих результатів. Здобувачем особисто встановлено основні закономірності зв'язків між структурою поверхні ЗОНК та їх електрокінетичними властивостями, а саме більшу густину поверхневого заряду (σ_0) пірогенних змішаних оксидів (ПЗО) порівняно з індивідуальними внаслідок наявності на їх поверхні місткових груп з вищою бренстедівською кислотністю. Вперше показано, що для ЗОНК, синтезованих методом осадження на поверхню нанокремнезему ($n\text{SiO}_2$) гостьового оксиду, електроповерхневі властивості визначаються адитивним внеском і залежать від розподілення фази другого оксиду на поверхні $n\text{SiO}_2$.

Здобувачем особисто вперше проведено системне дослідження взаємодії ЗОНК з полярними та неполярними рідинами при імерсійному змочуванні і вперше показано, що наявність ділянок зі структурою твердого розчину і місткових ОН-груп на поверхні підвищують гідрофільність поверхні наноксиду. Вперше виявлено антибатну лінійну кореляцію між ентальпією змочування полярними рідинами (водою, ізопропанолом, триетиламіном, ацетонітрилом) і ступенем заміщення поверхневих силанольних груп на триметилсилільні (ТМС), а також лінійну залежність теплот змочування (Q) неполярними гексаном та н-деканом від питомої поверхні ($S_{\text{БЕТ}}$) незалежно від концентрації і полярності поверхневих функціональних груп. Таким чином набув подальшого розвитку запропонований П.О. Ребіндером науковий підхід до оцінки гідрофобно-гідрофільних властивостей високодисперсних матеріалів, який базується на співставленні ентальпії змочування водою і неполярною рідиною.

Вперше проведено комплексне дослідження впливу водорозчинних полімерів, ПАР, індиферентних та неіндиферентних електролітів на агрегативну та седиментаційну стабільність та структуроутворення в гідродисперсіях $n\text{SiO}_2$ серією методів (ЛКС, адсорбційних, турбідиметричних та структурно-механічних) та показано вплив молекулярної маси (M_w) і природи функціональних груп полімерів на адсорбцію, седиментаційну стабільність та реологічні властивості гідродисперсій $n\text{SiO}_2$. Виявлено вирішальну роль концентраційного фактора та

природи функціональних груп полімерів на механізми структуроутворення з формуванням місткових полімерних зв'язків між частинками в дисперсії. Здобувачем особисто вперше показано, що вплив індиферентних електролітів на коагуляцію частинок SiO_2 в дальньому мінімумі відображається у збільшенні гідродинамічного розміру агрегатів $n\text{SiO}_2$ та підвищенню ефективної в'язкості гідродисперсій в ряду катіонів $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, який відповідає збільшенню радіусу та зменшенню гідратної оболонки, та в ряду аніонів $\text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$, що відповідає збільшенню гідратної оболонки.

Здобувачем вперше запропоновано та реалізовано підхід до керування властивостями макро- та мікрозмочування поверхні через варіювання рельєфу поверхні за допомогою наповнення плівкових покриттів неорганічними наночастинками (НЧ) SiO_2 . Здобувачем особисто доведено ефективність впливу наповнення НЧ на рельєф силосанових та полістирольних плівок з отриманням мікро- та наношорсткості структури поверхні та відповідного покращення гідрофобних властивостей.

Здобувачем вперше розроблено методики синтезу гібридних композитів на основі отриманих даних про адсорбційну взаємодію між нанooksидами, лапонітом, гідроксиапатитом з синтетичними і природними полімерами, та доведено ефективність запропонованого підходу до регулювання структури на нанорівні за допомогою неорганічних наночастинок для покращення функціональних властивостей полімерів, а саме гідрофобних, адсорбційних, термочутливих тощо.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані для цілеспрямованого регулювання властивостей дисперсних систем при виготовленні композицій на основі ЗОНК, а саме стабілізації або флокуляції НЧ в дисперсіях, загущення колоїдних систем полімерами, надання функціональних властивостей шляхом адсорбційного модифікування, керування гідрофільними-гідрофобними властивостями порошків та плівок.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом проведено підбір та аналіз літературних даних, сплановано і проведено синтез осаджених ЗОНК та композитів складу полімер/неорганічні НЧ, експериментальні дослідження їх структури,

фізико-хімічних та функціональних властивостей, та систематизовано одержані результати. У роботах, написаних у співавторстві, автору належать результати, викладені в дисертації. Здобувачем самостійно здійснено підбір, аналіз та систематизацію літературних джерел за тематикою дисертації, постановку завдань роботи, планування експериментальних досліджень, виконання синтезу та експериментальних робіт по визначенню електрокінетичних, структурно-механічних, адсорбційних та інших властивостей, інтерпретацію отриманих експериментальних результатів, представлення та оформлення результатів для публікацій. Обговорення та підсумковий аналіз результатів роботи, а також постановка задач та синтез композиційних гідрогелів, зшитих неорганічними НЧ, проводилися спільно з науковим консультантом д.х.н. Самченко Ю.М. (ІБКХ ім.Ф.Д.Овчаренка НАНУ). Обговорення результатів дослідження структурних характеристик ЗОНК і математична обробка результатів, зокрема розрахунки інкрементального розподілу пор за розміром (ІРПР), проводилися спільно з проф. д.х.н. Гуньком В.М. з застосуванням розроблених ним методів. Синтез ЗОНК та ІЧ-спектроскопічні дослідження проводилися спільно з к.х.н. Пахловим Є.М. та к.х.н. Богатирьовим В.М. Рентгеноструктурні дослідження ЗОНК проводилися спільно з к.х.н. Оранською О.І. та к.х.н. Борисенко М.В. (всі ІХП ім.О.О.Чуйка НАНУ). Експериментальні дослідження розподілу частинок за розміром (РЧР) та ζ -потенціалу, адсорбції іонів металів проводилися спільно з д.х.н. Е.Скварек, проф. В.Янушем. ДСК дослідження та низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту проводилися спільно з Д.Стерніком та А. Дерило-Марчевською (всі Люблінський університет імені Марії Кюрі-Склодовської). Дослідження адсорбції водорозчинних полімерів проводилися разом з Малишевою М.Л. (КНУ імені Т.Г.Шевченка). Синтез гібридних гідрофобних плівок, наповнених НЧ та дослідження агрегативної та седиментаційної стабільності дисперсій проводилося спільно з д.габ. К.Терпиловським та к.х.н. Яковенко Л.О. Синтез та дослідження властивостей високодисперсних гідрофобних композитів складу наноксид/ПДМС проводилися спільно з к.х.н. Сулим І.Я. та д.х.н. П.Клоносом (Національний технічний університет Афіні).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи оприлюднені на міжнародних і вітчизняних конференціях та симпозиумах: Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface", Kyiv, May 15-17, 2019; May 23-24, 2018; May 13-15, 2015; 13th, 15th, 16th, 17th, 20th International Conference-School Advanced Materials And Technologies. Palanga, Lithuania, August 27-31, 2011, August 27-31, 2013 August 27-31, 2014; August 27-31, 2015; August 27-31, 2019; International research and practice conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2018), Kyiv, August 27-30, 2018, Ukraine; XVI Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental studies of Interfacial and their technological application Phenomena, August 28-31, 2018 Lublin, Poland; Tenth International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption, Catalysis and related Phenomena ISSHAC-10, 27-31 August 2018. Lublin, Poland; Ukrianian-Polish Scientific Conference «Membrane and sorption processes and technologies» December, 2017, Kyiv and December 2-4, 2015, Kyiv; International research and practical conference «Nanotechnologies and nanomaterials NANO-2017», Chernivtsi, Ukraine, August 23-26, 2017 and Lviv, Ukraine, August 24-27, 2016 and Lviv, Ukraine, August 26 -29, 2015; IX international conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), Kyiv, Ukraine, June 4-9, 2017; Ukrainian conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials (FP7-PEOPLE-2013-IRSES-GA-2013-612484), Kyiv, Ukraine, May 24-25, 2017 and May 17-18, 2016; The 6-th Int. Conf. of Carpathian Euroregion Cereco 2017, Berehove, Ukraine, March 30, 2017; 2d NANOBIOMAT Conference Nanostructured Biocompatible/Bio-active Materials. Lviv, Ukraine, September 12-15, 2016; XV Ukrainian-Polish Symposia on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, Lviv, Ukraine, September 12-15, 2016; CCTA 12th Conference On Calorimetry and thermal analysis of the polish society of calorimetry and thermal analysis (PTKAT) And 5th Joint Czech - Hungarian - Polish – Slovakian Thermoanalytical Conference, Zakopane, Poland, September 6-10, 2015; ISPC 2015, 22nd International Symposium, on Plasma Chemistry. University of Antwerp, Belgium,

July 5-10, 2015; 9th International Symposium “Surface heterogeneity effects in adsorption and catalysis on solids”, ISSHAC-9 Proceedings. Wroclaw, Poland. July 17-23, 2015; 14th Polish - Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications" simultaneously with "1st NANOBIO-MAT conference "Nanostructured biocompatible/bioactive materials". Zakopane, Poland. 2014; Symposium on Contact Angle, Wettability and Adhesion. Bethlehem, PA USA, 16-18 June 2014; The 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT). Kyiv, Ukraine. May 20-21, 2014; XII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications. Kielce-Ameliowka, Poland–August 24-28, 2010; International Symp. “Modern Problems of Surface Chemistry and Physics”. Kyiv. May 18–21, 2010; All-Ukrainian conference with international participation devoted to 90th anniversary National Academy of Sciences of Ukraine “Chemistry, Physics and Technology of Nanomaterials”. Kyiv, Ukraine. May, 28-30 2008.

Публікації. За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 63 наукові публікації: 48 статей у міжнародних і вітчизняних наукових журналах та 15 тез доповідей на конференціях, 25 статей відносяться до першого квартиля (Q1) і 7 статей до другого квартиля (Q2).

Обсяг і структура дисертації. Робота складається із вступу, 6 розділів, висновків і переліку посилань. Матеріали дисертації викладені на 445 сторінках, з яких 298 сторінок машинописного тексту, 35 таблиць, 132 рисунки та список літературних джерел із 919 найменувань на 88 сторінках.

Автор висловлює подяку д.х.н., проф. Гунько В.М. та д.х.н. Самченко Ю.М. за наукові консультації при виконанні роботи.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗМІШАНИХ НАНОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

1.1. Змішані наноксиди: особливості структури, практичне використання (літературний огляд)

Останні десятиріччя отримали активний розвиток нанотехнології, які розглядаються як нові методи [1,2] отримання матеріалів підвищеної функціональності і є одним з найважливіших інструментів синтезу наноматеріалів для каталізу, наномедицини, сучасного сільського господарства. В загальному випадку, нанотехнологія – це синтез та вивчення речовини при розмірах 1–100 нм з більшим зарядом і більшою площею поверхні, вищою стабільністю та розчинністю та поведінкою, які відрізняються від еквівалентів великих розмірів [3-7].

Наноматеріали, як правило, класифікуються на основі характеристик структури, матеріалів з розміром частинок менше 100 нм (довжина приблизно 1–100 нм) [3-7] принаймні в одному вимірі. Характерно, що нанорозмір означає приблизно від 1 до 100 нм, оскільки в цьому масштабі фізичні, хімічні та біологічні властивості матеріалів відрізняються по відношенню до тих самих властивостей при більшому розмірі або в об'ємі. Наночастинки – найвідоміші наноматеріали, вони мають високу реакційну здатність через поверхневі ефекти [8], оскільки на їх поверхні знаходиться значна частка атомів та незкомпенсованих зв'язків, і, отже, ці частинки є активними по відношенню до фазових взаємодій [9]. Одними з найбільш затребуваних наноматеріалів є наноксидні матеріали, які знайшли своє застосування в якості сорбентів, наповнювачів, каталізаторів, носіїв каталізаторів або біологічно активних речовин [10-12]. Передумовами перерахованих застосувань наноксидів є такі їх властивості як висока питома поверхня, невеликий розмір частинок наявність поверхневих активних центрів.

Протягом останніх десятиліть нанокмпозити на основі комбінації двох або більше оксидів різних металів або металоїдів викликають значний інтерес через широкі можливості їх застосування в різних галузях хімії, фізики,

матеріалознавства та промисловості [1,10-12]. Висока дисперсність цих оксидів та наявність різних поверхневих активних центрів мають важливе значення для використання їх як сорбентів [13, 14], гетерокаталізаторів з регульованим набором та активністю поверхневих кислотних/основних центрів [15-18], наповнювачів полімерів [19-21], та ін.

Частіше за все нанooksиди металів використовуються або безпосередньо як каталізатори [22-24], або як носії каталізаторів для дисперсних металів [25] і для оксидів металів [26-28], причому часто носій також відіграє роль каталізатора у біфункціональних каталізаторах або посилює властивості основного каталізатора. Основні застосування змішаних оксидів металів в каталітичних промислових процесах охоплюють дуже великий спектр хімічних процесів: починаючи від селективного окислення і закінчуючи загальним окисленням, гідрування/дегідрування, екологічні програми (перетворення NO_x , CO_2 тощо).

Цікавим напрямком застосування нанooksидів є використання їх як сорбентів важких металів [29, 30], барвників [13, 31], пестицидів [32, 33] з водних розчинів. Індивідуальні нанорозмірні оксиди та змішані композиційні матеріали на їх основі займають важливе місце серед сорбентів, що використовуються для очищення води, завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, які значною мірою залежать від їх розміру, просторового розподілу і навіть від форми їх частинок [34]. Сорбційні властивості таких матеріалів у водному середовищі по відношенню щодо барвників, важких металів та полімерів визначаються насамперед їх великою питомою поверхнею та її структурою [13, 14, 31, 35-37]. Перевагою такого застосування є велика концентрація активних центрів поверхні здатних до взаємодій з низько- та високомолекулярними адсорбатами, включаючи іоннообмінні механізми, електростатичні та полярні взаємодії. Тому для прогнозування таких взаємодій в водному середовищі є важливим розуміння взаємозв'язку між структурою поверхні, морфологією змішаних нанooksидів та їх електроповерхневими властивостями, а саме густиною поверхневого заряду, дзета-потенціалом. Крім того в водному середовищі електроповерхневі властивості, формування структури сольватних оболонок навколо частинок та адсорбційна

взаємодія з низько- та високомолекулярними речовинами визначають агрегацію та седиментаційну стійкість гідродисперсій наноксидів.

Іншим важливим напрямком застосування наноксидів є використання їх як наповнювачів полімерів, при якому реалізується можливість регулювання структури на нанорівні і відповідного керування макровластивостями наповнених полімерних композитів. Так, в залежності від співвідношення наноксид/полімер можна отримати високодисперсні модифіковані полімерами наноксиди або наповненні наноксидами полімери, причому різниця у властивостях цих матеріалів в залежності від співвідношення фаз буде значною [19-21, 37]. Наноксиди у наповнених полімерах використовуються для покращення механічних властивостей [38], надання провідності [39] тощо. У випадку модифікування поверхні наноксидів полімерами, можна змінювати адсорбційні властивості за рахунок комбінування функціональних груп полімерів та наноксидів [14], регулювати гідрофобні/гідрофільні властивості [40].

Існує багато способів отримання індивідуальних та змішаних наноксидів, зокрема золь-гель метод [41, 42], метод хімічного нашарування [43-45]. Особливе місце посідає пірогенний [46] метод отримання змішаних наноксидів, оскільки від дозволяє отримати в промислових масштабах наноксиди з регульованим співвідношенням фаз і розміром первинних частинок.

1.2. Структурні особливості пірогенних індивідуальних та змішаних наноксидів

Виходячи з морфології первинних нанорозмірних частинок пірогенні змішані наноксиди (ПЗН) часто називають наноксидами. Характерною особливістю пірогенного ($H_2/O_2/N_2$) синтезу при 1000–1500 °C з використанням MCl_x чи MR_x або $MCl_{x1}R_{x2}$ (де M – метал, а R – органічна функціональна група: OCH_3 , CH_3 , і т.д.) в якості прекурсорів є отримання ПЗН зі складною морфологією, що відповідає утворенню непористих наночастинок, які формують агрегати (розміром < 1 мкм) і агломерати агрегатів (> 1 мкм) у вигляді порошкоподібної маси з низькою насипною густиною (0,05–0,15 г/см³ в залежності від складу). Бінарні й потрійні

пірогенні оксиди отримують одночасним високотемпературним гідролізом відповідних хлоридів (SiCl_4 , AlCl_3 , TiCl_4). Комплексні ПЗН можуть представляти собою частинки ядро-оболонка (розміром 50-200 нм) з ядром з TiO_2 чи Al_2O_3 та оболонкою з SiO_2 чи Al_2O_3 на відміну від простих та менших наночастинок індивідуальних ПЗН [47]. Всі досліджені в роботі пірогенні оксиди було синтезовано з використанням SiCl_4 (для синтезу кремнеземів), або відповідних сумішей SiCl_4 з MCl_n (де $\text{M} = \text{Ti}$ і Al , при синтезі змішаних оксидів сублімували AlCl_3) шляхом спалювання (гідролізу/оксидування) в оксиген/нітроген/гідрогеновому полум'ї ($\text{O}_2/\text{N}_2 \approx 0,25$) в контрольованих умовах (температура $T_f = 1000\text{--}1400$ °C вимірювалася з допомогою оптичного пірометра Ranger II (Rayter); швидкість потоку становила від 15 до 40 м/с; турбулентність потоку згідно критерію Рейнольдса Re становила від 10^4 до 2×10^5 ; діаметри пальників були $d_n = 36, 42, 52$ чи 62 мм; при стехіометричному співвідношенні кількостей реагентів в умовах їх розподілення у полум'ї за допомогою спеціально сконструйованого пальника).

При використанні ПЗН виникають певні проблеми, які, однак, можуть бути вирішені шляхом додаткової обробки або модифікування наноматеріалів. Очевидно, що такі обробки мають змінювати властивості ПЗН під потреби певних застосувань у рідких, газоподібних або полімерних середовищах. Властивості пірогенних оксидів можна легко змінити, модифікуючи поверхню наночастинок, використовуючи функціоналізацію різними силанами або іншими реагентами [48,49], механо-хімічну активацію або прищеплення інших оксидів (наприклад, титану, цирконію, оксиду заліза) на кремнеземні матриці [26, 27, 50, 51]. Варто зазначити, що подібні наноматеріали можуть бути синтезовані при низькій температурі в рідких середовищах, наприклад, осадженому діоксиду кремнію або складних оксидах. Усі ці модифікування ПЗН змінюють морфологічні, структурні та текстурні характеристики матеріалів, а отже, і міжчастинкову взаємодію [49, 51].

В подвійних і потрійних оксидах на основі кремнезему типи і концентрації поверхневих гідроксильних груп: окремі, віцинальні, подвійні, термінальні, місткові ОН-групи, такі як Si-OH , M-OH , M-O(H)-Si , M1-O(H)-M2 (де M – атоми

металу, наприклад, Ti, Al, Fe, Co, Ni), Si–O–Si, є важливими характеристиками наноксидних матеріалів, тому що саме вони відповідають за особливості взаємодії оксидів з навколишнім середовищем, за адсорбційні та каталітичні явища, властивості їх дисперсій, тощо. Кислотно-основні властивості та дисоціація у водному середовищі вищезгаданих поверхневих гідроксильних груп залежить від типу атома металу і координаційного числа атомів кисню, а в основному ці властивості гідроксилів визначають густину заряду поверхні (σ), електрокінетичні властивості (ζ -потенціал), розподіл частинок за розміром в рідких середовищах тощо [49].

Хімічний склад змішаних пірогенних оксидів аналізували методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії за допомогою спектрофотометра XRF (Canberra Industries, США) з радіоактивним джерелом ^{55}Fe (або ^{109}Cd) та амплітудним аналізатором (Canberra Industries) у поєднанні з комп'ютером із програмою AXIL. TiO_2 -вмісна фаза відповідних зразків (при $C_{\text{TiO}_2} \geq 50\%$ мас.) складається з суміші анатазу і рутилу при співвідношенні $C_{\text{anatase}}/C_{\text{rutile}}$ від 7,3 (AST50) до 0,84 (ST65). В умовах низького вмісту TiO_2 в ST, TiO_2 -фаза представлена переважно анатазом з незначними домішками аморфного оксиду, розподіленими у кремнеземній матриці. Всі зразки кремнезему, так само, як і SiO_2 та Al_2O_3 в змішаних оксидах аморфні. Чистий пірогенний Al_2O_3 переважно аморфний з приблизно 20% кристалічної $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази і домішками 0,5% мас. оксидів металів, головним чином Fe_2O_3 (0,25% мас.) і TiO_2 (0,16% мас.) [49, 52].

Детальний опис більшості характеристик перелічених оксидів міститься у роботах [49–53]. Для змішаних, або комплексних пірогенних оксидів SA, ST і AST характерне нелінійне співвідношення поверхневого вмісту оксидів алюмінію ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) і титану (C_{TiO_2}). Ця особливість, так само, як і варіації питомої поверхні (табл. 1.1, $S_{\text{БЕТ}}$), тобто розмірів первинних частинок, і бренстедівської і льюїсівської кислотності пірогенних оксидів [49, 54] визначають характер такого міжфазного явища, як адсорбція води, іонів металів [55] і протеїнів [56, 57]. Щодо аналізу міжфазних явищ у водних суспензіях, то такі дані можуть бути пов'язані також із

сухими порошками та сухими твердими залишками, отриманими із суспензій пірогенних оксидів. Таке порівняння дозволяє з'ясувати певні зміни характеристик оксидів, що відбуваються при їх перенесенні з газоподібного середовища в рідину, а потім у повітря [53].

Таблиця 1.1

Склад, питома поверхня і об'єм пор пірогенних оксидів

Зразок	C_{SiO_2} , % мас.	C_{TiO_2} , % мас.	$C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, % мас.	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_p , см ³ /г
A-50	100	-	-	52	0,130
A-300	100	-	-	294	0,442
A-380	100	-	-	367	0,870
SA1	98,7	-	1,3	203	0,372
SA3	97	-	3	185	0,405
SA8	92	-	8	303	0,578
SA23	77	-	23	347	0,698
Al ₂ O ₃	-	-	100	125	0,262
ST2	98	2	-	77	0,263
ST9	91	9	-	235	0,507
ST20	80	20	-	84	0,152
ST65	35	65	-	34	0,080
ST94	6	94	-	30	0,100
TiO ₂	-	100	-	42	0,117
AST50	28	50	22	37	0,095
AST71	8	71	21	74	0,127
AST82	6	82	12	39	0,150
AST87	4	87	9	42	0,148
AST88	8	88	4	39	0,123

Примітка: SA = SiO₂/Al₂O₃, ST = SiO₂/TiO₂, AST = Al₂O₃/SiO₂/TiO₂.

1.2.1. Пірогенний кремнезем

Пірогенні кремнеземи використовуються як наповнювачі (наприклад, для посилення еластомерів), загущувачі, медичні та промислові адсорбенти [58-63]. Особливості взаємодії пірогенних оксидів з середовищем в першу чергу

обумовлені їх хімічним складом: концентрацією льюїсівських і бренстедівських активних центрів, та інших прищеплених функціональних груп чи адсорбованих речовин, а також обумовленого технологією синтезу співвідношення кристалічних та аморфних ділянок поверхні. Загальні морфологічні і фізико-хімічні властивості цих матеріалів [46, 64-68] обумовлені високою температурою реакцій у полум'ї (≥ 1000 °C) і залежать не тільки від природи поверхні (хімічного складу), але і від умов синтезу, модифікування чи іншої підготовки, які впливають і на стан поверхні, і на розподіл частинок за розміром [65-71].

Характерною особливістю промислового пірогенного кремнезему (він же нанокремнезем, високодисперсний аморфний кремнезем, «аеросил») є значна питома поверхня ($S_{\text{БЕТ}} = 50 \div 500$ м²/м, що відповідає середньому діаметру частинок $d = 5 \div 50$ нм) [65, 67]. Ще в процесі синтезу первинні частки утворюють досить стабільні агрегати 50÷500 нм (рис.1.1), уявна густина яких близька до 30 % від істинної (ρ_0). Первинні частинки зазвичай не спостерігаються як індивідуальні за винятком А-50 чи ОХ 50 ($d \approx 20 \div 100$ нм) тому що зі зменшенням їх розмірів міцність утворених агрегатів швидко зростає [64, 66]. Агрегати первинних частинок утворюють пухкіші агломерати ~ 1 мкм, насипна густина яких становить вже 0,04÷0,07 від ρ_0 , (їй відповідає фрактальна розмірність 2,1÷2,2). І, нарешті, з агломератів формуються видимі частинки – флокули 0,1÷1 мм і більше [64-66]. Згідно мікроскопічних досліджень [65], аеросил не змінює свою морфологію при тривалому (7 днів) нагріванні при температурі 1000 °C, але вже при 1200 °C відбувається його склування, тобто він не кристалізується, оскільки згідно рентгенівських досліджень [65] його первинні частинки аморфні зі змінним числом тетраєдрів в циклах, що ускладнює перехід в кристалічний стан при нагріванні. Зв'язки між первинними частками кремнезему в агрегатах головним чином представляють собою водневі зв'язки [58, 65], хоча можлива частка належить силосановим зв'язкам [67-69].

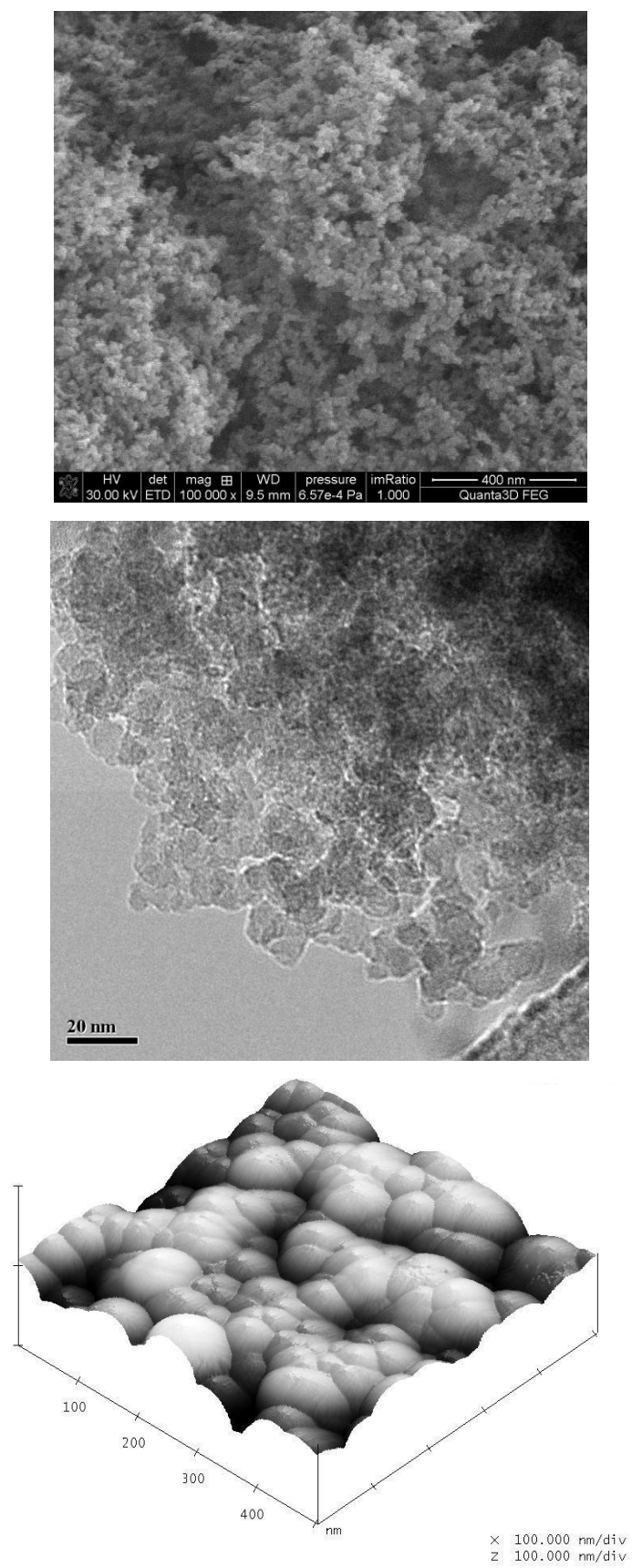


Рис. 1.1. СЕМ (а), ТЕМ (б) та АСМ (в) зображення пірогенного кремнезему марки А-300

Спираючись на низку досліджень, що робилися різними методами [70-82], можна припустити, що внесок зв'язків типу $\equiv M-O-M \equiv$ ($M = Si, Al$ і ін.) у стабілізацію агрегатів невеликий і падає при збільшенні розмірів первинних частинок. Отже, зв'язки первинних частинок в агрегатах відносно легко руйнуються внаслідок їх невалентної природи (водневі зв'язки та електростатичні взаємодії) при ультразвуковій обробці в водному середовищі.

Морфологічні особливості пірогенних кремнеземів вимагають модельного підходу до опису і характеристики їх структури, тому в даній роботі структура нанокремнезему проаналізована згідно моделі зазорів між сферичними частинками в агрегатах, які умовно можна назвати порами. Рис. 1.2а демонструє ізотерми адсорбції азоту на нанокремнеземі. Адсорбційна ємність залежить від упакування первинних частинок в агрегатах і агломератах. За результатами досліджень адсорбції можна з'ясувати розподіл пустот між первинними частинками в агрегатах за розмірами (рис.1.2б), який відображає вторинну структуру нанокремнезему [83], та визначити співвідношення об'ємів і розмірів мікропор ($V_{\text{мікр}}, S_{\text{мікр}}, R_{\text{мікр}} < 1 \text{ нм}$), мезопор ($V_{\text{мезо}}, S_{\text{мезо}}, 1 \text{ нм} < R_{\text{мезо}} < 25 \text{ нм}$) та макропор ($V_{\text{макр}}, S_{\text{макр}}, R_{\text{макр}} > 25 \text{ нм}$).

1.2.2. Пірогенні титанокремнеземи

Характерними особливостями пірогенних бінарних оксидів порівняно з аналогічними бінарними системами, синтезованими за іншими технологіями, є висока чистота (99 %) і обумовлені розмірами первинних частинок $10 \div 100 \text{ нм}$ великі питомі поверхні ($50 \div 300 \text{ м}^2/\text{г}$). Для пірогенних титанокремнеземів при концентраціях $TiO_2 < 5 \text{ \% мас.}$ стан TiO_2 в змішаному оксиді є аморфним. В діапазоні концентрацій TiO_2 від 5 до 9 % мас. титанокремнеземи містять TiO_2 у кристалічній структурі анатазу. При $C_{TiO_2} \geq 9 \text{ \% (мас.)}$ разом із структурою анатазу спостерігається структура рутила [77]. По аналогії зі структурою чистого пірогенного TiO_2 [77] можна припустити, що в титанокремнеземах (ТК) TiO_2 також є двофазною структурою, причому поверхневі властивості таких частинок більшою мірою визначаються анатазом. Причиною цього може бути те, що в пірогенних титанокремнеземах рутил формує ядра, оточені анатазом.

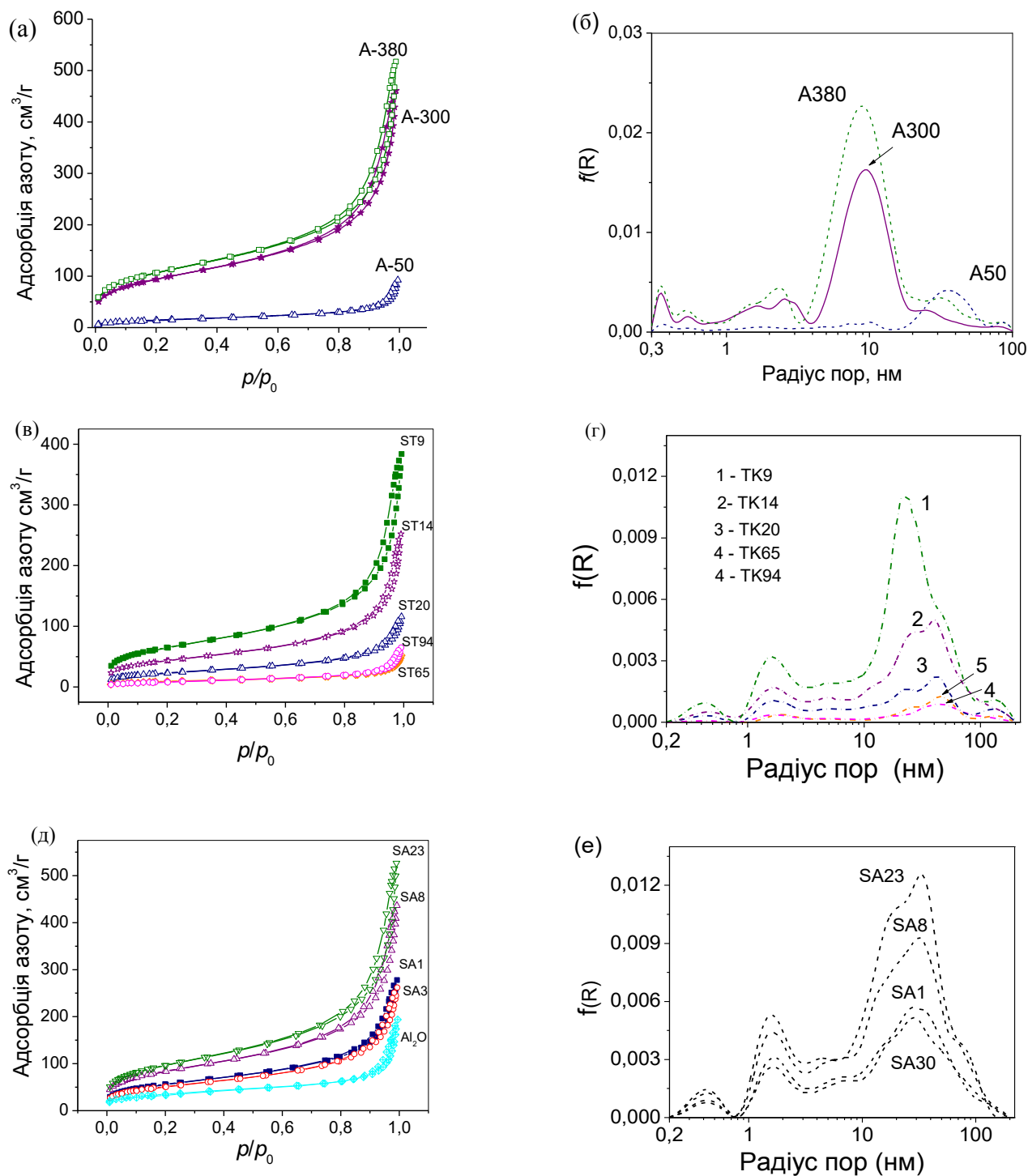


Рис. 1.2. (а) Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на пірогенних кремнеземах (а), титанокремнеземах (в), алюмокремнеземах (д) і розподіл пор за розміром $f(R)$ (модель пустот між сферичними частинками, як циліндричних пор) для пірогенних кремнеземів (б), титанокремнеземів (г), алюмокремнеземів (е).

В пірогенних титанокремнеземах при $C_{\text{TiO}_2} \geq 5$ % мас. утворюється міжфазна границя зі значним вмістом Si–O–Ti і Si–O(H)–Ti зв'язків, які проявляються в ІЧ-спектрах, як сигнал $940\text{--}950\text{ см}^{-1}$ [84, 85]. Титаносилоксанові зв'язки утворюють при гідратації кислі активні центри Si–O(H)–Ti [72, 85]. Si–O–Ti \leftrightarrow Si–O(H)–Ti переходи в інтервалі температур від 200 до 1000 К є зворотними. При цьому присутність на поверхні ТК кислих титаносилоксанових містків сприяє утворенню значних за розміром тривимірних кластерів адсорбованої води, які в значній мірі визначають поверхневі властивості титанокремнеземів. Рухомі протони містків Si–O(H)–Ti стабілізуються в таких тривимірних кластерах на певній відстані від поверхні, що обумовлює деяку свободу переміщення всередині водних кластерів. Ця рухомість є причиною збільшення електропровідності [72].

Концентрація кислотних центрів на поверхні титанокремнеземів при $T = 373$ К визначається C_{TiO_2} [61, 77, 86]. Вона симбатна вмісту зв'язків Si–O–Ti і адсорбованих молекул води [77, 84, 85]. Максимум $C_{\text{Si-O(H)-Ti}}$ спостерігається при $C_{\text{TiO}_2} \approx 20$ % мас. При підвищенні температури термообробки $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ до 623 К інтенсивності смуг поглинання водневих зв'язків Н-ДМААБ і комплексів на бренстедівських центрах В-ДМААБ стають незалежними від от концентрації TiO_2 в ТК, що вказує на те, що загальна концентрація містків Si–O–Ti на поверхні стає вищою за концентрацію кислих Si–O(H)–Ti центрів, і концентрація ОН-груп на поверхні фаз TiO_2 и SiO_2 є приблизно постійною. Отже, процеси дегідратації та дегідроксилювання в титанокремнеземах відбуваються паралельно, а не послідовно.

Вміст атомів Ti на поверхні змішаного оксиду може як перевищувати об'ємну концентрацію TiO_2 при невисоких її значеннях, так і бути меншим за об'ємну концентрацію TiO_2 при її високих значеннях (табл.1.2).

На рис.1.2в,г наведено ізотерми адсорбції азоту та розрахований за цими даними РПР для пірогенних титанокремнеземів з різним вмістом TiO_2 .

1.2.3. Пірогенні алюмокремнеземи

Пірогенний Al_2O_3 складається з приблизно 80 % аморфної і 20 % кристалічної $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз. Його $S_{\text{БЕТ}}$, так само, як і $S_{\text{БЕТ}} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ близькі до питомої поверхні пірогенного кремнезему [76, 79].

В бінарних пірогенних алюмокремнеземах утворення фази Al_2O_3 спостерігається при значно меншому вмісті глинозему (10 % мас.) [87], ніж в кристалічних. Рентгенограми алюмокремнеземів свідчать про їх аморфну структуру, у спектрі ЯМР ^{27}Al присутній широкий сигнал з максимумом при 46 м.д., характерний для тетрадрів AlO_4^- [88]. Отже, основна частина Al(III) в структурі ПАК знаходиться в тетраедричній координації.

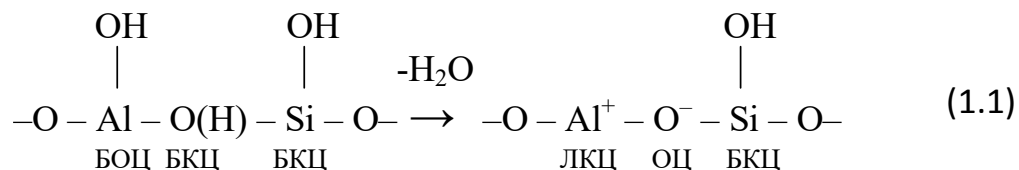
Табл. 1.2

Елементний склад приповерхневих шарів пірогенних титанокремнеземів, отриманий з Оже-спектрів

Зразок	Загальний вміст TiO_2	Поверхнева концентрація елементів, % (ат.)			
		Ti	Si (Si-O)	O	Cl
SiO_2 (A-300)	0	0	30,2	65,8	4,0
ST2	2	4,3	40,1	53,8	1,8
ST9	9	7,1	26,4	66,4	-
ST14	14	7,8	39,6	49,1	3,5
ST20	20	6,5	36,9	52,3	4,3
ST40	40	7,4	32,3	60,3	-
ST65	65	14,4	29,6	54,2	1,8
ST94	94	30,9	3,4	64,0	1,7
TiO_2	100	31,5	0	68,5	-

Присутність у досліджуваних зразках алюмосилікатних структур, які характеризуються бренстедівською кислотністю, підтверджується утворенням протонуваних форм аміаку і піридину при їх адсорбції на ПАК [87]. При

дегідратації поверхні алюмосилікатів бренстедівські центри перетворюються на льюїсівські центри за можливою схемою [89]:



В ІЧ-спектрах пірогенних $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ смуга поглинання, обумовлена Si-O-Al містками є ледь помітною [87]. Це може бути обумовлено як малою концентрацією алюмосилоксанових містків у системі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, так і значним поглинанням матриці кремнезему саме в цій області ІЧ-спектрів [87, 89].

Таким чином можна дійти висновку, що алюмокремнеземи можуть мати як льюїсівську, так і бренстедівську кислотність. Дослідження за допомогою індикаторів Гамета [62, 76, 79] показало, що утворення кислих Si-O(H)-Al містків на поверхні гідратованого алюмокремнезему спостерігається вже при $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 \%$ мас., а максимальна їх концентрація має місце при $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 23 \%$ мас. Співвідношення бренстедівських і льюїсівських центрів на поверхні ПАК закономірно залежить від температури термообробки зразків. Але слід зазначити, що льюїсівські центри з'являються на поверхні алюмокремнеземів тільки при $T = 1120 \text{ K}$ і їх концентрація збільшується при збільшенні вмісту Al_2O_3 .

В системі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ у всьому діапазоні вивчених концентрацій ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 30 \%$ мас.) фаза Al_2O_3 знаходиться в аморфному стані [76, 79, 87]. Однак, при такому вмісті алюмінію координація атомів алюмінію в змішаних оксидах, в основному, відповідає Al^{IV} [87]. При $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 23 \%$ мас. в ПАК з'являється і Al^{VI} . При гідратації поверхні алюмокремнеземів це призводить до складної залежності концентрації поверхневих Si-O(H)-Al містків (у випадку гідратованої поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) від $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ та температури термообробки зразків, оскільки внаслідок перебудови оксиду при підвищенні температури зростає ймовірність переходу атомів Al^{IV} в шестикоординований стан Al^{VI} [76, 79].

Методом Оже-спектроскопії [55, 90] встановлено (табл. 1.3), що при невисокому загальному вмісті Al_2O_3 поверхнева концентрація атомів Al суттєво

перевищує об'ємну. Це обумовлено особливостями пірогенного синтезу змішаних оксидів з суміші SiCl_4 і AlCl_3 : оскільки швидкість згорання SiCl_4 вища за AlCl_3 , то Al_2O_3 концентрується на поверхні проточастинок пірогенних алюмокремнеземів.

З вищенаведеного витікає, що складна структура титано- та алюмокремнеземів залежить від стехіометричного співвідношення $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, природи другого оксиду (TiO_2 чи Al_2O_3), та від умов синтезу. Як реакційна здатність оксидів в газовій фазі, так і адсорбційні, каталітичні, електрофізичні, реологічні та інші властивості продуктів синтезу визначаються концентрацією і силою як кислих, так і основних поверхневих активних центрів.

Табл. 1.3

Елементний склад приповерхневих шарів пірогенних алюмокремнеземів, одержаний з Оже-спектрів

Зразок	Загальний вміст Al_2O_3 , мас. %	Поверхнева концентрація елементів, ат. %				
		Al	Si-O	Si-Si, Si-Al	O	Cl
SiO_2 (A-300)	0	0	30,2	0	65,8	4,0
SA1	1	6,2	6,5	62,4	23,5	1,4
SA3	3	27,7	29,6	-	36,0	6,8
SA8	8	29,5	16,2	18,7	34,9	0,7
SA23	23	11,9	37,0	-	50,1	1,0
SA30	30	1,3	51,6	-	47,1	-
SA75	75	34,1	4,6	4,7	56,6	-
Al_2O_3	100	39,0	0	0	57,2	3,8

Отже, дослідження закономірностей впливу структури поверхневого шару цих оксидів на властивості їх гідродисперсій важливе не тільки з точки зору встановлення взаємозв'язку між морфологією оксидів і поверхневою концентрацією TiO_2 чи Al_2O_3 в бінарному оксиді, взаємозв'язку між структурою та властивостями приповерхневих шарів води, з'ясування механізмів утворення

поверхневого заряду в водному середовищі, механізмів адсорбційної і каталітичної дії бінарних оксидів, але має і надзвичайну вагу для практичного застосування цих оксидів в гідродисперсіях, яке обумовлено їх адсорбційними, електрокінетичними і реологічними властивостями.

На рис.1.2д,е наведено ізотерми адсорбції азоту та розрахований за цими даними РІР для пірогенних алюмокремнеземів з різним вмістом Al_2O_3 .

1.3. Осаджені змішані наноксиди на основі нанокремнезему

Для контролю морфології та інших характеристик наночастинок може здійснюватися синтез шляхом нанесення гостьових оксидних фаз на поверхні наносіїв з високою питомою поверхнею [25-27, 91-92]. Пірогенний кремнезем є одним із найбільш широко використовуваних носіїв з великою питомою поверхнею, високою термічною та хімічною стійкістю [65-68]. Використання пірогенного кремнезему як носія забезпечує простоту методів модифікації з легким контролем дисперсності як осадженої фази, так і матеріалу в цілому, а також структури та властивостей поверхні. Деякі наноккомпозити на основі кремнезему з SeO , ZrO і TiO_2 , синтезовані золь-гелевими технологіями, деякі - конденсацією цих оксидів з газової фази на поверхні високодисперсного пірогенного кремнезему [25-27].

1.3.1. Серія наноккомпозитів M_xO_y/SiO_2 (M= Ni, Mn, Zn): залежність структури від концентрації гостьового оксиду

Модифікація поверхні осадженням таких нанорозмірних оксидів, як Mn_xO_y , Ni_xO_y , і Zn_xO_y є перспективним шляхом синтезу високодисперсних оксидів з поліпшеними властивостями поверхні, наприклад, в якості каталізаторів [93-106].

Матеріали з наночастинками оксиду марганцю використовуються як каталізатори завдяки чудовій змінюваності їх структури та новим хімічним та фізичним властивостям [93-95]. Відомо, що оксид марганцю відіграє важливу роль у видаленні іонів важких металів, деградації фенольних сполук та каталітичному окисленні летких органічних сполук. Цей матеріал перспективний також для батарей та суперконденсаторів [96].

Наноструктурний ZnO може використовуватися в наноелектронних та нанооптичних пристроях, накопичувачах енергії або наносенсорах завдяки унікальним напівпровідниковим, оптичним та п'єзоелектричним властивостям [97-99]. Крім того, ZnO знаходить застосування в сонцезахисних кремах, де він відіграє роль блокатора УФ-променів [100]. Наночастинки ZnO використовуються в медицині для біовізуалізації та доставки ліків [101]. Оксид цинку проявляє протимікробну та протигрибкову активність залежно від розміру та концентрації наночастинок [102]. Однак є дані про токсичність наночастинок оксиду цинку [103], яку можна зменшити використанням оксиду цинку в нанокompозитах.

NiO особливо ефективний для численних застосувань - від зондуючих пристроїв до перетворення сонячної енергії, фотоелектричних, електрохромних приладів тощо [104]. Оксид нікелю має привабливі властивості для використання в якості датчиків [105, 106] і як каталізатора знезараження стічних вод [107, 108].

Для вище згаданих застосувань найважливішу роль відіграє поверхнева структура оксидів, а саме тип та концентрація поверхневих груп (наприклад, кислотних активних центрів Бренстеда та Льюїса). Взаємодія кремнеземного носія з нанесеними оксидними центрами призводить до появи нових поверхневих кислотних центрів M1-O(H)-M2, відсутніх в окремих компонентах [107]. У деяких системах утворення таких місткових зв'язків, як M1-O(H)-M1 або M2-O(H)-M2, є термодинамічно вигіднішим, ніж M1-O(H)-M2, що може призвести до утворення відкладень окремих фаз [107, 108]. Поверхнева структура змішаних оксидів впливає на взаємодію з полярними та неполярними молекулами та електроповерхневі властивості в рідкому середовищі [107-110].

Таким чином, основною метою цього дослідження був синтез нанокompозитів на основі кремнезему з Mn_xO_y , Ni_xO_y , і Zn_xO_y та дослідження їх текстурно-структурних властивостей та особливостей взаємодії з полярними (вода) та неполярними (*n*-декан) рідкими середовищами.

Зразки оксидних композитів M_xO_y/SiO_2 , де M= Ni, Mn, Zn (табл. 1.4), були синтезовані шляхом термооксидації ацетатів металів, адсорбованих на поверхні нанокремнезему А-380. Синтез проводився спільно з к.х.н. Богатирьовим В.М.

(ІХП ім. О.О.Чуйка НАНУ). В якості прекурсорів для приготування оксидних композитів M_xO_y/SiO_2 використовувалися немодифікований пірогенний кремнезем (А-380, Degussa) і такі ацетати металів, як, $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ (ТУ 6-09-3848-87), $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$ (ГОСТ 16538-79) і $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ (ГОСТ 5823-78).

Були синтезовані зразки нанокompозитів з різними співвідношеннями компонентів: 0,2; 1,0 і 3,0 ммоль ацетатів металів на грам SiO_2 . На першій стадії синтезу готували гомогенні дисперсії нанокремнезему у водних розчинах ацетатів металів з обраними співвідношеннями компонентів. На другій стадії дисперсії висушували при 130 °С протягом 5 год., після чого ксерогелі подрібнювали і відбирали фракцію розміром < 0,5 мм. На третій стадії відібрану фракцію прожарювали при 600 °С протягом 2 год. В якості зразків порівняння використовували немодифікований А-380, оброблений на всіх стадіях процесу аналогічно синтезу оксидних нанокompозитів.

Таблиця 1.4

Текстурні характеристики вихідного SiO_2 і нанокompозитів M_xO_y/SiO_2

Зразок	Вміст металу ммоль/г SiO_2	$S_{БЕТ}$ м ² /г	S_{micro} м ² /г	S_{meso} м ² /г	S_{macro} м ² /г	V_p см ³ /г	V_{micro} см ³ /г	V_{meso} см ³ /г	V_{macro} см ³ /г
SiO_2	-	367	1,3	366	0,0	1,743	0,001	1,742	0,000
Mn02	0,2	306	6,0	300	0,0	0,934	0,003	0,931	0,000
Mn1	1,0	264	2,3	244	18	1,008	0,001	0,776	0,231
Mn3	3,0	186	0,4	185	0,6	1,115	0,000	1,108	0,007
Ni02	0,2	329	2,0	327	0,0	1,294	0,001	1,293	0,000
Ni1	1,0	314	8,3	306	0,0	0,865	0,004	0,860	0,001
Ni3	3,0	296	1,0	295	0,0	1,191	0,000	1,191	0,000
Zn02	0,2	335	3,4	332	0,0	1,440	0,002	1,438	0,000
Zn1	1,0	295	0,5	294	0,0	1,446	0,000	1,446	0,000
Zn3	3,0	208	2,0	183	24	0,892	0,001	0,593	0,298

Текстурні характеристики – питому поверхню та пористість оксидів M_xO_y/SiO_2 визначали за ізотермами низькотемпературної (77,4 К) адсорбції-десорбції азоту з допомогою адсорбційного аналізатора ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp., США). Перед вимірюванням зразки знегажували під вакуумом при 110 С протягом 2 год. Питому поверхню ($S_{\text{БЕТ}}$) розраховували за стандартною методикою БЕТ [111]. Загальний об'єм пор, V_p , оцінювали за адсорбцією азоту при $p/p_0 \approx 0,98-0,99$ (де p та p_0 позначають рівноважний тиск та тиск насичення азоту при 77,4 К, відповідно), конвертуючи об'єм адсорбованого азоту у об'єм рідкого азоту на грам адсорбенту. Дані десорбції азоту використовувались для обчислення розподілу пор за розмірами (РПП, диференціали $f_V \sim dV_p/dR$ і $f_S \sim dS/dR$) шляхом процедури самоузгодженої регуляризації (SCR) за умови невід'ємності ($f_V \geq 0$ при будь-яких радіусах пор R) при фіксованому параметрі регуляризації $\alpha = 0,01$. Була застосована модель пор з порожнинами (V) між сферичними НЧ, упакованими у випадкові агрегати (модель V/SCR) [112]. Диференційні РПП по об'єму пор $f_V(R) \sim dV/dR$, $\int f_V dR \sim V_p$ були перераховані на інкрементальні РПП (ІРПП) при $\Phi_V(R_i) = (f_V(R_{i+1}) + f_V(R_i))(R_{i+1} - R_i)/2$ при $\sum \Phi_V(R_i) = V_p$. Функції $f_V(R)$ та $f_S(R)$ також використовувались для розрахунку внесків мікропор (V_{micro} та S_{micro} при $0,35 \text{ нм} < R < 1 \text{ нм}$), мезопор (V_{meso} та S_{meso} при $1 \text{ нм} < R < 25 \text{ нм}$) та макропор (V_{macro} та S_{macro} при $25 \text{ нм} < R < 100 \text{ нм}$).

Форма ізотерм адсорбції-десорбції азоту (рис. 1.3) належить до типу II із петлею гістерезису НЗ класифікації IUPAC [111, 112], що відповідає текстурній пористості заповнювачів непористих наночастинок. Форма петлі гістерезису вказує на домінуючий внесок мезопор (заповнених адсорбованим азотом під час вимірювань). В табл. 1.4 наведені структурні параметри оксидних наноконкомпозитів, розраховані за ізотермами адсорбції азоту, а саме: загальна питома поверхня ($S_{\text{БЕТ}}$), питомі поверхні мікропор (S_{micro}), мезопор (S_{meso}), макропор (S_{macro}) і відповідні питомі об'єми пор (V_p , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro}). Середні розраховані радіуси пор позначені як $R_{p,V}$.

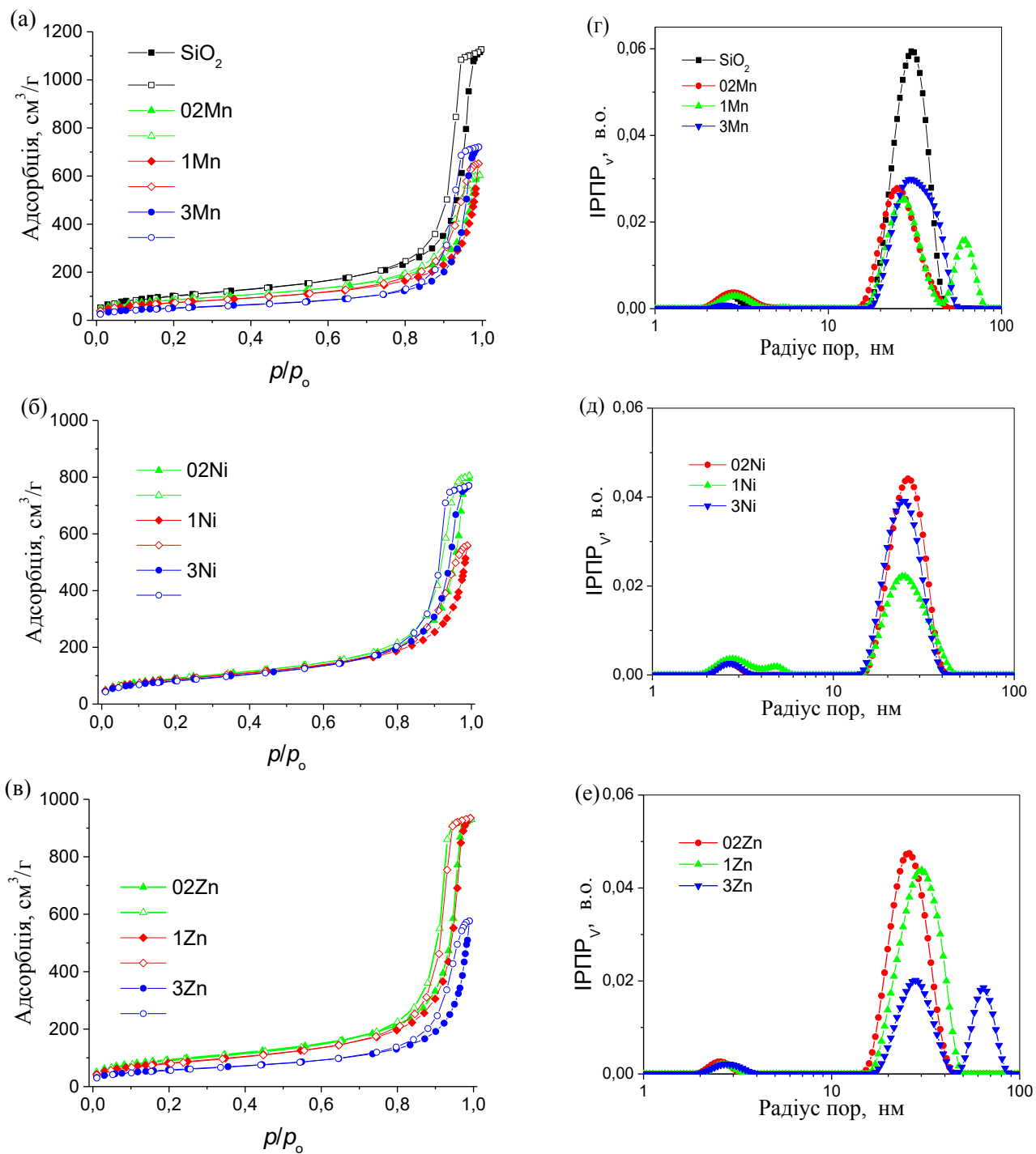


Рис. 1.3. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на зразках вихідного кремнезему А380 і $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ композитів з Mn, Ni, Zn та інкрементальний розподіл пор за розміром (IPPR) зразків $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ з різною концентрацією гостьової фази.

Як видно, $S_{\text{ВЕТ}}$ та об'єм пор композитів (табл. 1.4) залежать від вмісту та типу M_xO_y . При збільшенні вмісту M_xO_y структурні зміни в композитах посилюються, виявляючи загальну тенденцію до зменшення $S_{\text{ВЕТ}}$ при підвищенні концентрацій M_xO_y у всіх композитах внаслідок заповнення міжчастинкових порожнеч агрегатами наночастинок M_xO_y . Зміни об'єму пор залежать від типу другого оксиду внаслідок особливостей формування другої фази і зменшення вільного об'єму всередині агрегатів наночастинок. Зокрема, незважаючи на те, що для всіх композитів загальний об'єм пор нижчий за об'єм вихідного кремнезему, існує тенденція до збільшення об'єму пор із збільшенням концентрації другої фази для композитів оксиду марганцю, тоді як для інших композитів спостерігається протилежна тенденція до зменшення об'єму пор із збільшенням концентрації фази M_xO_y . Цю різницю можна пояснити різницею у істинній питомій густині осаджених частинок різних оксидів. Функції РПР (рис. 1.3г-е) підтверджують висновки, зроблені при розгляді форм ізотерм (рис. 1.3а-в), що композити переважно мезопористі, оскільки загальні об'єми мікропор і макропор відносно малі (табл. 1.4). Перший пік РПР відповідає вузьким порожнинам між НЧ, згрупованими у досить щільні агрегати. Ширші порожнини можуть розташовуватися між межуючими агрегатами. Слід також зазначити, що композити з Mn (1 і 3 ммоль/г) і Zn при максимальному вмісті (3 ммоль/г) демонструють два піки РПР, які відповідають мезопорам з максимумами 30 і 60 нм, відповідно.

Трансмісійна електронна мікроскопія високої роздільної здатності (HRTEM) була використана для дослідження структури нанокompозитів. HRTEM-зображення M_xO_y/SiO_2 нанокompозитів (рис. 1.4) демонструють утворення M_xO_y частинок (темні структури) на поверхні кремнезему (світлі структури). В композиті Ni_xO_y/SiO_2 (рис. 1.4б) добре помітні агреговані структури нанесених оксидів розміром від 20 до 30 нм, а в зразках Mn_xO_y/SiO_2 (рис. 1.4а) і Zn_xO_y/SiO_2 (рис. 1.4в) їх розміри становлять 10-15 нм. Структури композитів виглядають компактнішими за структуру вихідного кремнезему (рис. 1.1б).

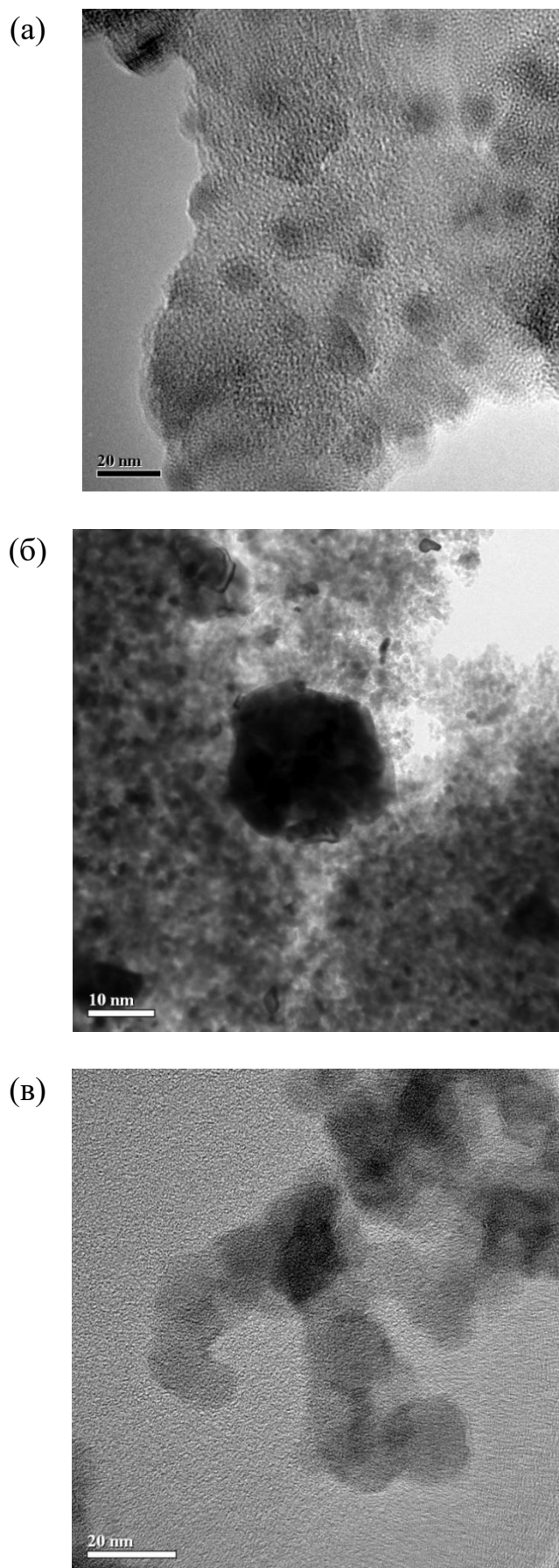


Рис. 1.4. ТЕМ-знімки нанокompозитів Mn₃ (а), Ni₃ (б), Zn₃ (в)

Тому вміст макропор у зразках Mn1 і Zn3 збільшується (рис. 1.3) попри зменшення загального об'єму пор, V_p , композитів порівняно з вихідним кремнеземом (табл 1.4) через зменшення незайнятого вільного об'єму ($V_{em} = 1/\rho_b - 1/\rho_0$, де ρ_0 і ρ_b – відповідно істинна і об'ємна насипна густина оксидів) в нанокompозитах. Слід відзначити, що наслідком будь-якої обробки чи модифікування пірогенного кремнезему завжди є зменшення V_{em} , інакше кажучи, збільшення значення ρ_b [51].

Рентгеноструктурний аналіз M_xO_y/SiO_2 нанокompозитів з різним вмістом M_xO_y (рис. 1.5) показує, що після прожарювання зразків з Ni, Zn і Mn при 600 °C при їх вмісті 0,2 ммоль/г SiO_2 відкладення гостьових оксидних фаз є аморфними. При збільшенні вмісту металів до 1 і 3 ммоль/г SiO_2 (рис. 1.5) у композитах з NiO утворилися нанокристаліти. В композитах з Mn і Zn сліди Mn_2O_3 і Zn_2SiO_4 починають з'являтися лише при концентрації 3 ммоль/г SiO_2 . Структура поверхні сполук у композитах з нікелем (табл 1.5) кристалічна при всіх концентраціях подібно вихідному NiO (рис. 1.5).

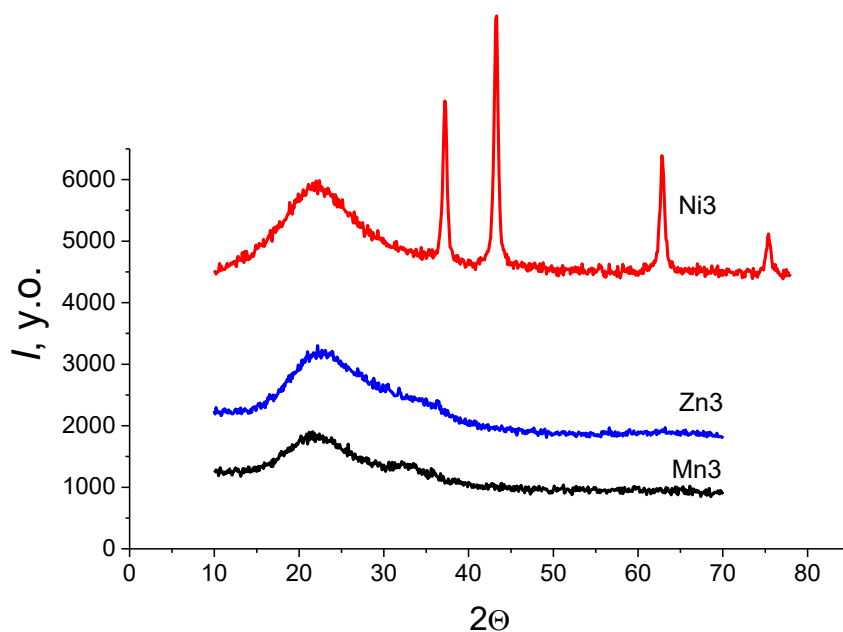


Рис. 1.5. Рентгенограми зразків Mn3, Ni3 і Zn3

Таблиця 1.5

Фазовий склад M_xO_y в M_xO_y/SiO_2

Метал	Вміст металу, ммоль/г SiO_2	600 °C	
		Фазовий склад	Розмір, нм
Ni	0,2	аморфний	-
	1,0	NiO	16
	3,0	NiO	17
Mn	0,2	аморфний	-
	1,0	аморфний	-
	3,0	сліди Mn_2O_3	-
Zn	0,2	аморфний	-
	1,0	аморфний	-
	3,0	сліди Zn_2SiO_4	-

ІЧ-спектри вихідного нанокремнезему і Zn_xO_y/SiO_2 композитів з різним вмістом цинку наведено на рис. 1.6а. Інтенсивність смуги 3750 см^{-1} , що обумовлена валентними коливаннями О-Н силанольних груп зменшується при збільшенні вмісту оксиду цинку в композитах. Це є наслідком перекриття частини поверхні кремнезему відкладеннями гостьової фази Zn_xO_y . Методом, придатним для оцінювання співвідношення вільної поверхні з вільними ОН групами і об'єму кремнезему є нормалізація інтегральної інтенсивності смуги при 3750 см^{-1} (I_{3750} , обумовлюється наявною фракцією вільної поверхні з вільними ОН групами) щодо інтегральної інтенсивності смуги при 1870 см^{-1} (I_{1870}), що відповідає валентним коливаннями Si-O і корелює з загальною кількістю кремнезему у зразку [113, 114]. Можна бачити (рис. 1.6б), що нормалізована інтегральна інтенсивність (I_{3750}/I_{1870}) зменшується при концентраціях 0,2 і 1 ммоль/г будь-якого з гостьових оксидів. Однак, при збільшенні концентрації Ni і Mn до 3 ммоль/г, вона зростає у порівнянні з нижчими концентраціями, що може знайти пояснення в утворенні на поверхні кремнезему і збільшенні частинок гостьової фази з одночасним зменшенням площі їх контакту з несучою поверхнею кремнезему. Це підтверджується присутністю проявів кристалічної структури Mn_2O_3 на рентгенограмах. В Zn-вмісних зразках спостерігається формування лише слідів Zn_2SiO_4 , а монотонне зменшення

співвідношення I_{3750}/I_{1870} в цьому випадку є свідченням більшої афінності оксиду цинку до кремнезему аж до утворення силікату, і, відповідно, до зростання площі контакту частинок гостьових відкладень з несучою поверхнею. Застосування прийому порівняння нормалізованих інтегральних інтенсивностей I_{3750}/I_{1870} надає можливість оцінки співвідношення площ, які на загальній поверхні M_xO_y/SiO_2 композитних частинок зайняті кремнеземом і гостьовими оксидним фазами, у порівнянні з кількісними співвідношеннями компонентів (табл. 1.6).

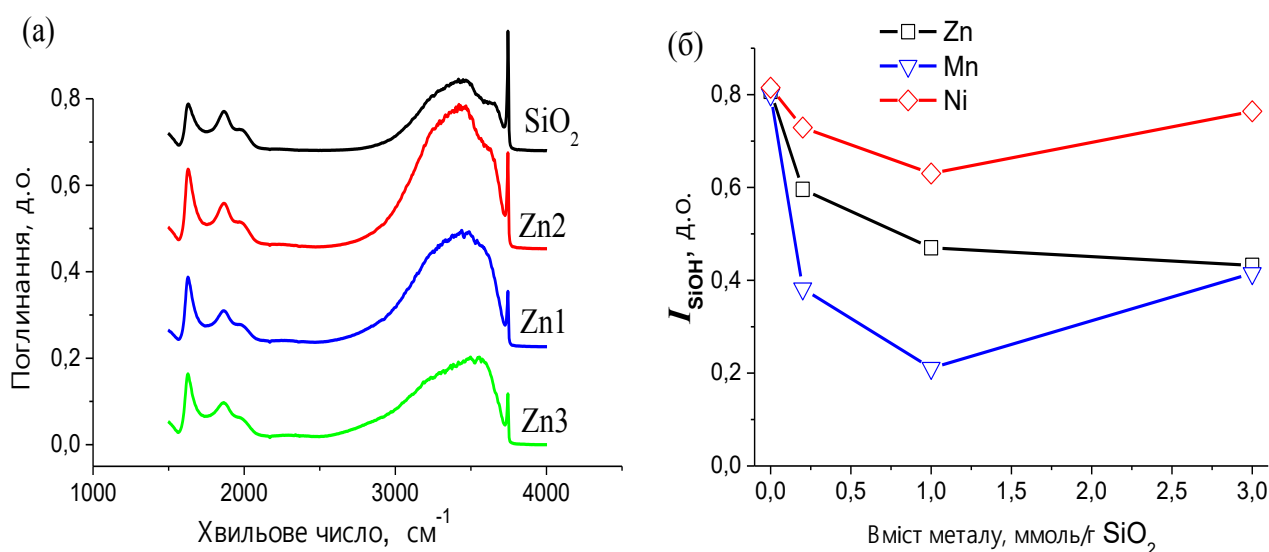


Рис. 1.6. (а) ІЧ-спектри вихідного кремнезему А-380 і нанокompозитів Zn_xO_y/SiO_2 ; (б) інтегральна інтенсивність смуг при 3750 см^{-1} нормалізована до смуг при 1865 см^{-1} (I_{3750}/I_{1865}) зразків нанокompозитів M_xO_y/SiO_2 з різним вмістом фази M_xO_y

Таким чином, методом термооксидоції ацетатів металів, адсорбованих на поверхні частинок нанокремнезему були синтезовані новітні бінарні нанокompозити, несучою основою яких є поверхня пірогенного кремнезему. Фазовий склад і середні розміри кристалітів визначалися рентгеноструктурним аналізом. NiO фаза в Ni_xO_y/SiO_2 композитах утворює кристаліти розмірами 16-17 нм. Нанокompозити Mn_xO_y/SiO_2 і Zn_xO_y/SiO_2 складаються з аморфних фаз зі слідами кристалітів Mn_2O_3 і Zn_2SiO_4 при максимальних концентраціях Mn і Zn 3 ммоль/г SiO₂. Аналіз результатів низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та

HRTEM свідчить, що нанесення нових оксидних гостьових фаз значною мірою змінює текстурні характеристики дисперсних матеріалів. Характер інкрементальних кривих РПР демонструє домінування у синтезованих нанокompозитах мезопористих структур, і у порівнянні з вихідним нанокремнеземом середній розмір пор збільшується. У композитах Mn_xO_y/SiO_2 (при 1 ммоль/г) і Zn_xO_y/SiO_2 (3 ммоль/г) інкрементальні РПР показують наявність в основному мезо-/макропористості. У нанокompозитах Ni_xO_y/SiO_2 згідно HRTEM-зображенням присутні високодисперсні нанокристаліти оксиду Ni розмірами ~15–50 нм на поверхні матриці аморфного кремнезему. Результати рентгеноструктурного аналізу показують, що кремнезем не утворює з Ni і Mn ніяких сполук, а з Zn утворює силікати.

Таблиця 1.6

Відносний внесок питомої площі фази M_xO_y щодо загальної питомої площі нанокompозитів M_xO_y/SiO_2 , обчислений з даних адсорбції азоту і відносної інтегральної інтенсивності I_{3750}/I_{1865}

Зразок	Вміст металу ммоль/г SiO_2	$S_{БЕТ}$, м ² /г	$S_{БЕТ} (SiO_2)$ м ² /г	$S_{БЕТ} (M_xO_y)$ м ² /г	$S_{БЕТ} (SiO_2)$ %	$S_{БЕТ}$ (M_xO_y) %
SiO_2	0	367	367	0	100	0
Mn_xO_y/SiO_2	0,2	306	172	133	56,4	43,6
	1	264	90	174	34,1	65,9
	3	186	157	29	84,3	15,7
Ni_xO_y/SiO_2	0,2	329	323	6	98,1	1,9
	1	314	263	51	83,9	16,1
	3	296	280	16	94,6	5,4
Zn_xO_y/SiO_2	0,2	335	266	69	79,3	20,7
	1	295	197	98	66,9	33,1
	3	208	158	51	75,6	24,4

1.3.2. Синтез і дослідження структурних властивостей серії Ni- та Co-вмісних наноккомпозитів на основі пірогенного SiO₂

Основними активними центрами поверхні оксидів є термінальні гідроксили та місткові ОН групи, їх концентрація та бренстедівська кислотність визначають такі поверхневі властивості оксидів, як інтенсивність взаємодії з полярними та неполярними речовинами, утворення поверхневого заряду та подвійного електричного шару у водному середовищі [47, 109, 110, 115-118]. Структура і концентрація поверхневих центрів змішаних наноксидів, їх полярність та особливості дисоціації є вирішальними факторами їх взаємодії з водою та іншими полярними та неполярними рідинами, а також при утворенні поверхневого заряду у водному середовищі, ПЕШ та пов'язаних з ним властивостей суспензії, як то стійкості до седиментації та розмірів вторинних агрегатів наночастинок у водному середовищі. Отже, для синтезу та розробки нових сорбентів головним завданням, яке слід вирішити, є контроль за структурою та властивостями їх поверхні шляхом змін типів та концентрацій поверхневих активних центрів. Одним з ефективних шляхів вирішення цієї проблеми є синтез змішаних оксидних композитів, що дозволяє збільшити різноманітність поверхневих активних центрів та змінювати їх концентрації. Ефективними методами контролю структури змішаних оксидних композитів є використання оксидного носія з високою питомою поверхнею, на яку наноситься шар другого гостьового оксиду, що дозволяє отримати змішаний оксид з високою $S_{\text{БЕТ}}$ та покращеними адсорбційними та/або каталітичними властивостями [14, 26, 27]. Зокрема, синтезовані таким чином бінарні оксиди проявили хорошу адсорбційну здатність щодо полімерів та барвників [13, 14, 31]. Контроль складу та структури змішаних оксидів у процесі їх синтезу дозволить вибирати найбільш оптимальні варіанти для конкретних задач адсорбції. Однак слід мати на увазі, що закономірності формування структури гостьової оксидної фази різні для оксидів різних металів, і вивчення цих особливостей, а також властивостей поверхні дає цінну інформацію для прогнозування та зміни їх адсорбційних властивостей. Застосування оксидів нікелю та кобальту в якості

гостьових оксидів є перспективним не тільки для виробництва сорбентів, оскільки каталізатори на їх основі та Co_3O_4 можуть мати також магнітні властивості [13, 119, 120]. Поєднання різнорідних оксидів дозволяє створити поверхневі активні центри, яких немає в окремих компонентах. Полярність поверхнево-активних центрів також визначає гідрофільні властивості змішаних оксидів і може характеризуватися інтенсивністю взаємодії з водою та неполярними рідинами (найчастіше *n*-деканом). Також полярність та кислотні властивості поверхневих центрів визначають поведінку оксидів у водному середовищі, а саме утворення гідратної оболонки, поверхневого заряду та ПЕШ навколо частинок, що проявляється, зокрема, у залежностях ζ -потенціалу від рН.

Завданням цього дослідження був синтез $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ нанокompatитів на основі нанокремнезему та дослідження їх структури, електроповерхневих властивостей у водних середовищах та особливостей взаємодії з полярними та неполярними рідинами.

В якості прекурсорів для приготування оксидних композитів $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ і $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ використовувалися немодифікований пірогенний кремнезем виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України ($S_{\text{БЕТ}} = 276 \text{ м}^2/\text{г}$), нітрати нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) і кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Хімлаборреактив, Бровари, Україна).

Нанооксида Ni та Co нанесені на пірогенний кремнезем ($\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ і $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$), синтезовано методом сольвато-стимульованого модифікування пірогенного кремнезему азотними солями Ni та Co із подальшою термообробкою при 600°C . Попереднє модифікування кремнезему концентрованими розчинами відповідних нітратів проводили в кульовому млині (об'єм барабана $80,8 \text{ дм}^3$, розмір кульок 2-3 см, частота обертання - 60 хв^{-1}) протягом 1,5 годин. Наважки нітратів Ni або Co з масою, розрахованою на відповідний вміст 10,25 мас. % (по металу) в композиті, розчиняли в 10 мл дистильованої води і додавали 20 г пірогенного кремнезему в кульовий млин. Після досягнення однорідності (що контролювалось за допомогою мікроскопічного дослідження) суміш залишали сушитися на повітрі протягом 24 годин. Висушений

порошок прожарювали в муфельній печі при 600 °С протягом 1 год. Особливістю методу сольвато-стимульованого модифікування є однорідний розподіл сольватованої солі по поверхні кремнезему [121], що є передумовою для утворення нанорозмірних кристалітів другої оксидної фази в результаті термолізу солі при прожарюванні до 600 °С.

Дослідження структури оксидних Ni та Co-вмісних наноконкомпозитів

Згідно літературним даним нанесення гостьової оксидної фази на поверхню нанокремнезему може зменшувати його питому поверхню [120]. Використання методу модифікування поверхні шляхом сольватно-стимульованої адсорбції надає можливість модифікування поверхні вторинною гостьовою оксидною фазою з регульованими розмірами кристалітів, рівномірно розподілених по поверхні кремнезему. Спостерігається деяке зменшення питомої поверхні $S_{\text{БЕТ}}$ композитів до 206-231 м²/г (табл. 1.7) з врахуванням того, що питома площа поверхні вихідного кремнезему в цій серії дослідів $S_{\text{БЕТ}}$ становила 283 м²/г. Взагалі, значення $S_{\text{БЕТ}}$ обумовлені розмірами первинних частинок, і утворення агрегатів и агломератів зменшує $S_{\text{БЕТ}}$. Як видно з результатів визначення РЧР (рис. 1.7), під час синтезу композитів відбувається утворення змішаних агрегатів первинних частинок кремнезему з частинками оксидів Ni і Co, яке втім не призводить до суттєвого зменшення $S_{\text{БЕТ}}$ композитів порівняно з вихідним кремнеземом.

Це явище може спостерігатися завдяки тому, що гостьовий оксид утворює нанорозмірні частинки, а гостьові фази оксидів нікелю і кобальту вірогідно формуються пористими, що компенсує зменшення $S_{\text{БЕТ}}$ внаслідок агрегації. Ще однією можливою причиною, що зменшує падіння $S_{\text{БЕТ}}$ утворюваних композитів може бути суттєво більша питома густина NiO (6,67 г/см³) і Co₃O₄ (6,11 г/см³), ніж питома густина вихідного кремнезему.

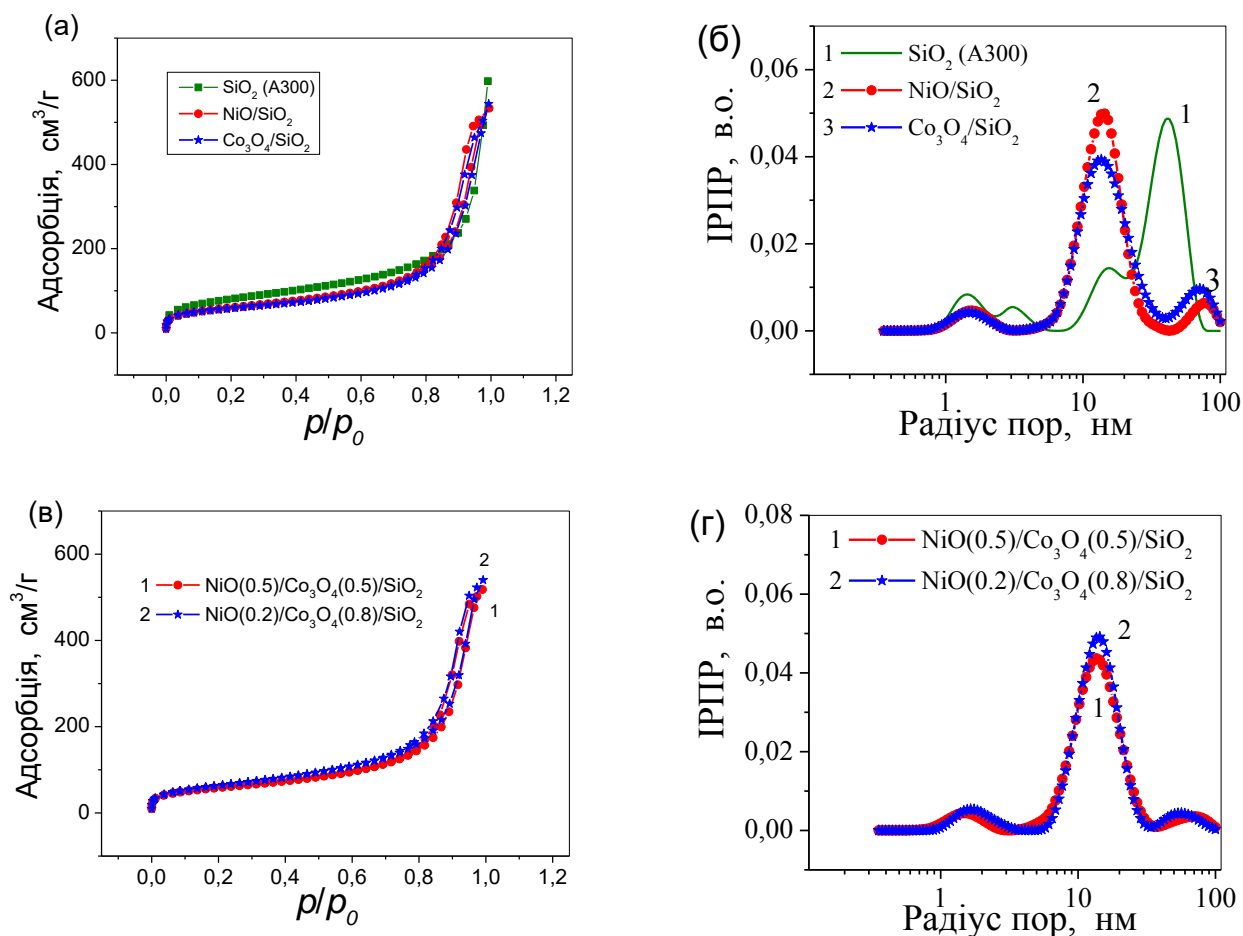


Рис. 1.7. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (а, в) та розрахованих з них ІППР (б, е) зразків вихідного SiO₂ і композитів на його основі: NiO/SiO₂; Co₃O₄/SiO₂ та NiO/Co₃O₄/SiO₂ з різним співвідношенням компонентів

Таблиця 1.7

Текстурні характеристики NiO/SiO₂, Co₃O₄/SiO₂, NiO/Co₃O₄/SiO₂ вихідних оксидів і відновлених нанокompозитів

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	S_{macro} , м ² /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	V_{macro} , см ³ /г	V_p , см ³ /г	$R_{p,v}$ нм
SiO ₂	283,0	21,0	225,0	38,0	0,008	0,348	0,569	0,925	29,0
Ni ₁₀ /SiO ₂	213,8	11,2	199,7	2,9	0,006	0,753	0,066	0,825	16,7
Co ₁₀ /SiO ₂	206,0	16,2	182,6	7,2	0,008	0,687	0,147	0,841	20,3
Ni ₅ /Co ₅ /SiO ₂	209,8	14,2	192,3	3,3	0,007	0,731	0,063	0,801	15,7
Ni ₂ /Co ₈ /SiO ₂	231,0	5,8	221,8	3,4	0,003	0,770	0,063	0,835	15,6

Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, одержані для вихідного кремнезему і композитів (рис. 1.7а, в) характеризуються сигмоїдальною формою з вузькою петлею гістерезису. Криві інкрементального розподілу пор (порожнин між частинками в агрегатах) за розмірами (рис. 1.7б, г) демонструють, що після модифікування поверхні частинок вихідного кремнезему нанесенням гостьового оксиду текстурні характеристики змінюються несуттєво, а в разі відновлення цього оксиду у водневій атмосфері до металу вони залишаються практично незмінними. Питома поверхня (табл. 1.7, $S_{\text{БЕТ}}$) після прищеплення NiO і Co_3O_4 зменшується несуттєво. Загальний об'єм пор нанокompозитів типів NiO/SiO₂, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, NiO/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ зменшується порівняно з вихідним кремнеземом. До того ж має місце значне збільшення частки мікропор у загальному об'ємі пористості композитів за рахунок зменшення внеску у цей об'єм від макропор. Отже, аналіз результатів дослідження показує, що початкова переважаюча мезо/макропористість агрегатів вихідного кремнезему ймовірно поступається місцем переважаючій мезопористості одержаних композитів (рис. 1.7б, г).

На рис. 1.8 наведено ІЧ-спектри бінарних (рис. 1.8а) і потрійних (рис. 1.8б) композитів. Оскільки композити синтезувалися на основі пірогенного SiO₂, основні смуги поглинання на ІЧ-спектрах композитів відносяться саме до вихідного SiO₂ (рис. 1.8а). Смуга вільних силанольних груп (Si–OH) спостерігається при 3750 см⁻¹. Широку смугу між 3700 і 3100 см⁻¹ обумовлюють валентні коливання OH груп різновидів адсорбованої води. Смуга при 1636 см⁻¹ відповідає деформаційним коливанням молекул води. Інтенсивні смуги валентних коливань Si–O–Si спостерігаються при 1100 см⁻¹ (асиметричні) і 800 см⁻¹ (симетричні). Смуга при 460 см⁻¹ відповідає деформаційним коливанням Si–O [108].

Аналізуючи спектри композитів з NiO і Co_3O_4 , треба відзначити, що характеристичні коливання Me–O зв'язків спостерігалися лише у випадку композиту $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ при максимальній концентрації Co (рис. 1.8а). Піки при 572 і 664 см⁻¹ відповідають коливанням Co–O у октаедрі Co^{3+}O_6 і у тетраедрі Co^{2+}O_4 відповідно [122]. Смуга поглинання Ni–O в ІЧ-спектрах композитів не спостерігалася, певно через низьку концентрацію Ni(II) і перекриття смугою

деформаційних коливань Si–O при 460 см^{-1} . Згідно літературі смуга поглинання кристалітів NiO при діаметрі наночасток 45 нм спостерігається при 436 см^{-1} [123]. В синтезованих композитах розміри кристалітів становлять 14–15 нм, а при зменшенні розмірів наночасток смуга поглинання розширюється, отже її інтенсивність має зменшуватися.

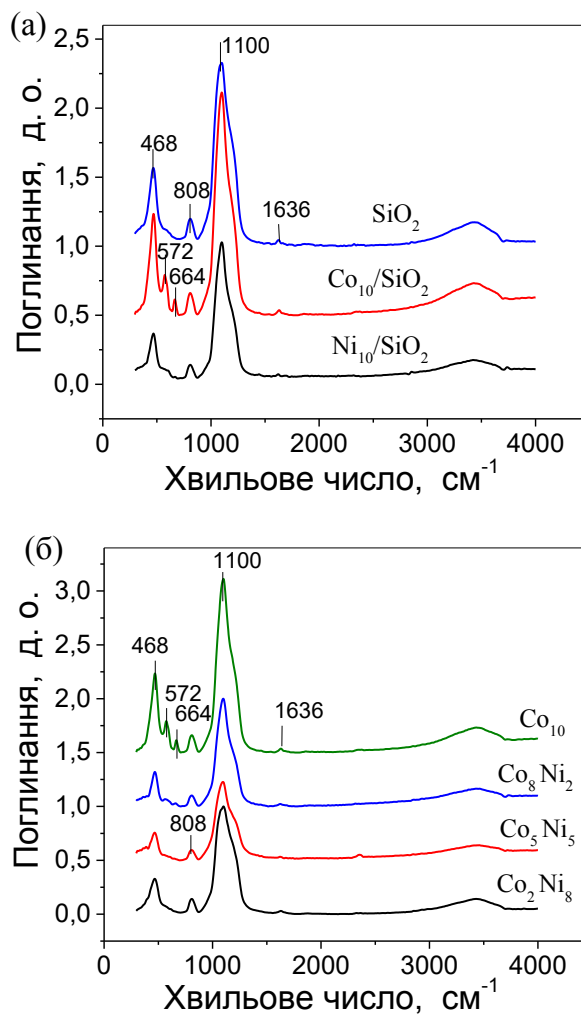
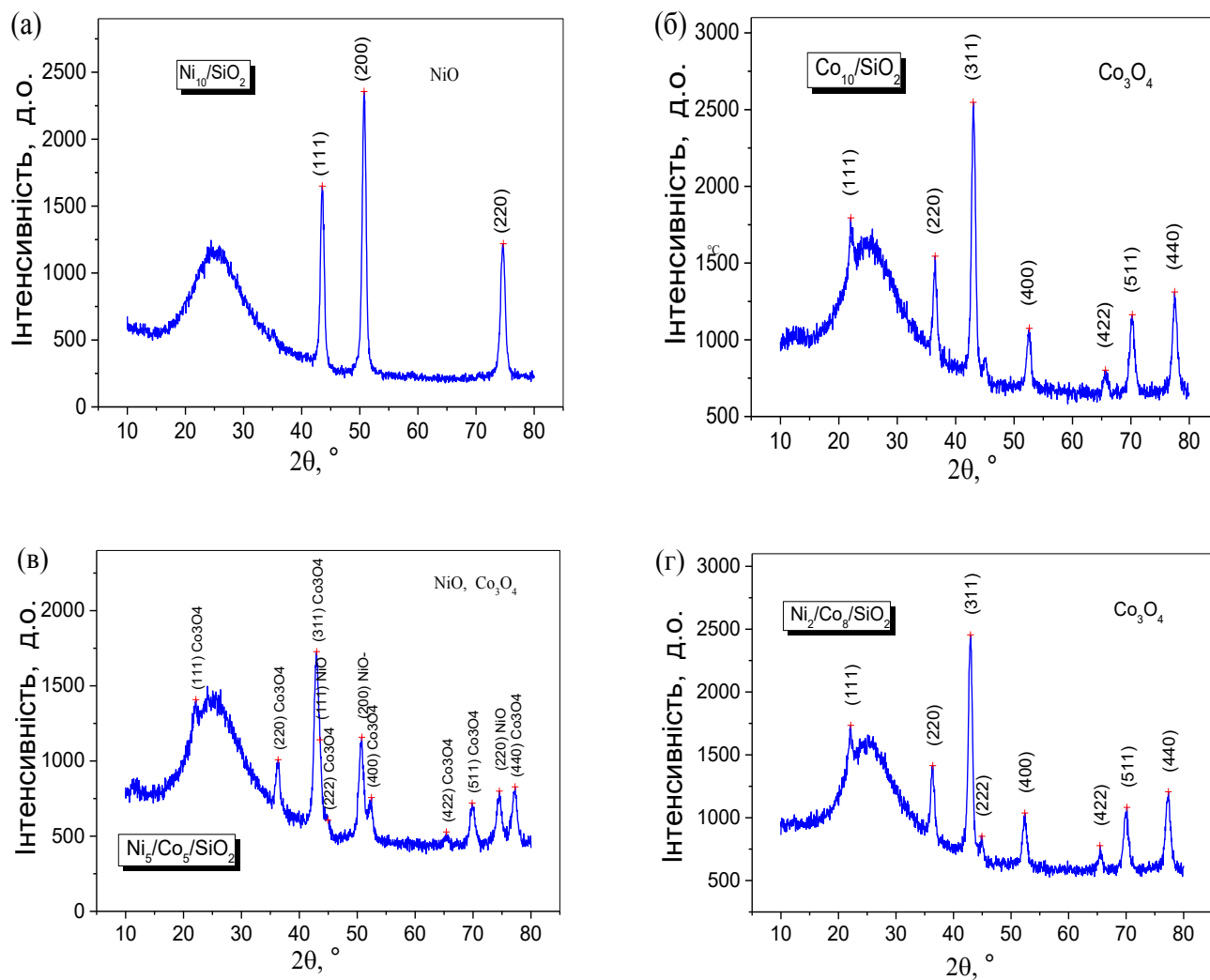


Рис. 1.8. ІЧ-спектри зразків вихідного SiO₂ і композитів на його основі з вмістом Ni_xO_y і Co_xO_y

За результатами рентгеноструктурного аналізу (табл. 1.8, рис. 1.9) композити з 10,25 % мас. Ni містять кристаліти NiO розміром 15 нм.

Рис. 1.9. Рентгенограми композитів з Ni_xO_y і Co_xO_y

Таблиця 1.8

Фазовий склад синтезованих композитів

Зразок	Фазовий склад	Вміст кристалічних фаз, % мас.	Середній розмір кристалітів, нм
Ni_{10}/SiO_2	NiO	100	15
Co_{10}/SiO_2	Co_3O_4	100	14
$Ni_5/Co_5/SiO_2$	Co_3O_4	~64	14
	NiO	~36	14
$Ni_2/Co_8/SiO_2$	Co_3O_4	~100	14

В композитах з кобальтом зареєстровано кристаліти Co_3O_4 розміром 14 нм. У змішаних потрійних композитах з оксидами Ni/Co при рівному вмісті обох металів було виявлено утворення окремих оксидних фаз NiO і Co_3O_4 з середніми розмірами кристалітів 14 нм. У потрійному композиті NiO/ Co_3O_4 /SiO₂ з низьким вмістом Ni - Ni₂/Co₈/SiO₂ фази NiO виявлено не було, ймовірно, оксидна фаза перебувала в аморфному стані.

Таким чином, методом термоокисації нітратів металів, адсорбованих на поверхні частинок нанокремнезему як носіїв були синтезовані нові бінарні і потрійні нанокompозити M_xO_y на основі пірогенного кремнезему. За допомогою методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показано, що синтезовані таким чином композити зберігають велику питому поверхню, величина якої практично не залежить від складу оксидного нанокompозити і становить 206-231 м²/г, що ненабагато поступається питомій поверхні вихідного кремнезему. Беручи до уваги відносно великий вміст гостьового оксиду у композиті (10,25 % мас. Ni або/і Co у перерахунку на вміст чистого металу) і вищу питому густину оксидів кобальту і нікелю порівняно з кремнеземом, можна стверджувати, що застосування двохстадійного методу синтезу з сольватно-стимульованим адсорбційним модифікуванням як першої стадії, дає можливість одержати нанорозмірні кристаліти оксидів, нанесених на поверхню кремнезему як носія. Рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що Ni і Co в синтезованих композитах утворюють фази NiO і Co_3O_4 з розмірами кристалітів 14-15 нм. ІЧ-спектроскопічні дослідження структури синтезованих композитів довели, що в композитах, які містять кобальт, незалежно від співвідношення його концентрації з концентрацією оксиду нікеля, утворюється фаза Co_3O_4 .

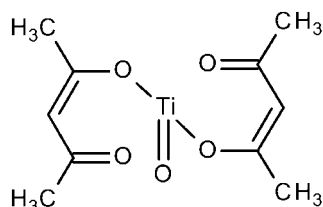
1.3.3. Структура потрійних CeO_2 - ZrO_2 /SiO₂ і TiO_2 - ZrO_2 /SiO₂ нанокompозитів на основі пірогенного SiO₂

Нанокompозитні оксиди SiO₂, TiO₂, CeO₂, і ZrO₂, є важливими матеріалами для промислового застосування [124–127]. Багато з них використовуються як наноплівки або наночастинки, для яких властивості та характеристики поверхні

відіграють помітну роль [124]. Повідомляється, що кремнезем є одним з найбільш часто використовуваних інертних носіїв з великою питомою поверхнею, чудовою хімічною стійкістю та високою термостійкістю. Він також використовується для підвищення дисперсності та каталітичної активності осаджених оксидів [128, 129]. Крім того, наночастинки SiO_2 використовуються для виробництва підкладінок в електронних пристроях, тонких плівок, електричних та теплових ізоляторів та датчиків вологості [130]. НЧ діоксиду титану діаметром менше 100 нм виявляють цікаві оптичні, діелектричні та фотокаталітичні властивості [126, 130, 131]. Діоксид церію - ще один цікавий оксид, який використовується в каталізі, матеріалознавстві, виробництвах паливних елементів та технологіях газових сенсорів [130]. CeO_2 як нетоксичний та відносно біоінертний матеріал може також використовуватися в медичних цілях [132, 133]. Чистий діоксид цирконію має важливе застосування як абразив, а також у кисневих датчиках, каталізаторах і як носій каталізаторів [130]. Наночастинки ZrO_2 викликають великий інтерес для застосування в п'єзоелектричних, електрооптичних та діелектричних матеріалах. Через очевидне підвищення твердості, зносостійкості та стійкості до термічних ударів, ZrO_2 став одним з найбільш перспективних у технологічному відношенні матеріалів серед кераміки [134]. ZrO_2 також викликає значний інтерес з точки зору гетерогенного каталізу [135], оскільки він має як кислі, так і основні поверхневі активні центри, а також проявляє окислювальні та відновлювальні властивості [136]. Однак, як функціональні матеріали, чисті оксиди завжди мають деякі недоліки. Підхід для подолання проблеми полягає у інтеграції іншого металу або оксиду металу шляхом заміщення у вихідну метало-оксидну решітку носія, тим самим полегшуючи утворення оксидів металів, що дає можливість поліпшити характеристики задіяних оксидів металів. Зокрема, використання змішаних оксидних носіїв також може бути визнано одним із перспективних способів отримання чудових носіїв завдяки явищу синергії, що виникає внаслідок змішування. Внаслідок значного розвитку нанонауки та нанотехнологій у цій галузі в останні роки багато уваги приділялося дослідженням неорганічних наноматеріалів [129].

Є багато публікацій про синтез, структуру, властивості $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ [128, 137–139], $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [127, 139–141], $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [142], $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ [129, 134, 136, 143, 144] і CeO_2 (або TiO_2)– ZrO_2 – SiO_2 композитних змішаних оксидів [130, 131, 146–148]. Для одержання бінарних та потрійних оксидів використовувались численні методи, включаючи в основному імпрегнування, золь-гель технологію та співсадження [147, 149, 150]. Однак характеристика міжфазної та поверхневої структур змішаних оксидів залишається складною через відсутність рутинних методів. Інформація про структуру має велике значення для фундаментального розуміння властивостей змішаних оксидів, на основі яких можуть бути надані корисні вказівки щодо створення змішаних оксидів із бажаними характеристиками [128]. Отже, важливість глибокого розуміння електронної структури та властивостей в області поверхні не можна недооцінювати.

В якості прекурсорів для приготування потрійних оксидних композитів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ використовувалися немодифікований пірогенний кремнезем виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України ($S = 283 \text{ м}^2/\text{г}$), а також ацетилацетонати цирконію ($\text{Zr}(\text{acac})_4$, > 98 %, Aldrich), церію ($\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma–Aldrich) і титанілу (Merck) [151]:



Потрійні $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ наноккомпозити на основі пірогенного SiO_2 синтезувався рідкофазним методом з наступною термічною обробкою при $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Синтез було проведено к.х.н. Сулим І.Я. (ІХП ім. О.О. Чуйка НАНУ). Синтез здійснювався у скляному двогорлому реакторі, обладнаному пропелерною мішалкою і зворотним холодильником. Розчини $\text{Zr}(\text{acac})_4$ і $\text{Ce}(\text{acac})_3$ в сухому CCl_4 додавалися до пірогенного кремнезему (5 г; попередньо прожарений при $500 \text{ }^\circ\text{C}$; питома поверхня $S = 283 \text{ м}^2/\text{г}$) при $76 \text{ }^\circ\text{C}$. Реакційна суміш перемішувалася під зворотним холодильником протягом 1 год. Потім CCl_4 і ацетилацетон (продукт реакції) видалялися з суміші відкачуванням. Твердий продукт висушувався і потім

прожарювався при 550 °С протягом 1 год. Вміст прищепленого CeO_2 становив 3 і 10 % мас., тоді як вміст ZrO_2 був сталим і становив 10 % мас. (зразки CeZrSi1 і CeZrSi2 відповідно).

Потрійні $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ наноккомпозити на основі пірогенного SiO_2 синтезувався таким же чином. Розчини $\text{Zr}(\text{acac})_4$ і $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Ti}$ в ізопропанолі додавалися до пірогенного кремнезему (5 г; попередньо прожарений при 500 °С; питома поверхня $S = 283 \text{ м}^2/\text{г}$) при 82,5 °С. Реакційна суміш перемішувалася під зворотним холодильником протягом 1 год. Потім і ацетилацетон видалялися з суміші відкачуванням. Твердий продукт висушувався і потім прожарювався при 550 °С протягом 1 год. Вміст прищепленого TiO_2 становив 3 і 10 % мас., тоді як вміст ZrO_2 був сталим і становив 10 % мас. (зразки TiZrSi1 і TiZrSi2 відповідно).

Одержані наноккомпозити були всебічно охарактеризовані з застосуванням методів низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, РСА, термогравіметрії, рентгенофлуоресцентної спектроскопії, FTIR-спектроскопії, СЕМ, ЛКС і потенціометричного титрування. Результати досліджень, виконаних двома останніми методами розглядаються нижче. Основні характеристики характеристик одержаних композитів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ наведено у табл. 1.9.

Рис. 1.10 демонструють СЕМ-зображення наноккомпозитів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ відповідно, прожарених при різних температурах. Після прожарювання при 550 °С спостерігається переважно аморфна структура, але як можна бачити на знімках, обробка при 1100 °С (рис. 1.10б,в) призводить до утворення кристалічної структури та агломератів більших розмірів, що добре узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень.

Формування подібних структур, аморфних при нижчій температурі прожарювання, і кристалічних після прожарювання при вищій температурі, спостерігається також і на поверхні наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (рис. 1.10а,б).

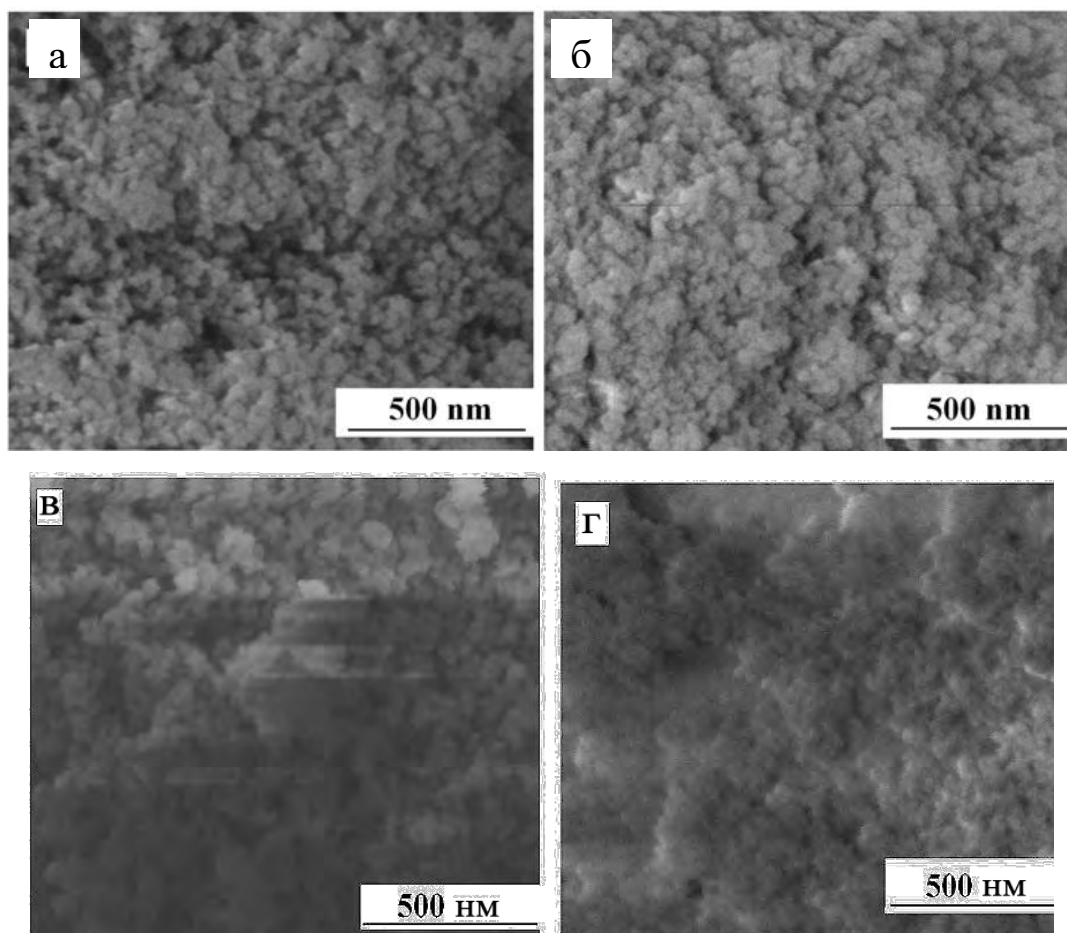


Рис. 1.10. СЕМ-зображення зразків: TiZrSi1(а); TiZrSi2(б); CeZrSi1(в); CeZrSi2(г)

Таблиця 1.9

**Деякі характеристики композитів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$
прожарених при різних температурах**

Зразок	C_{ZrO_2} %	C_{CeO_2} %	C_{TiO_2} %	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г		Вміст, % мас.				$D_{\text{ср}}$, нм	
				мас.	мас.	мас.	550 °C	1100 °C	Zr	Ce	Ti
SiO ₂		-	-	283	-	-	-	-	49,3	а	
CeZrSi1		3	-	251	130	6,75	1,14	-	42,7	3 ^б	7 ^в
CeZrSi2		10	-	259	109	7,25	2,93	-	42,3	7 ^б	8 ^в 4 ^г
TiZrSi1		-	3	277	120	7,08	-	1,72	37,9	а	4 ^д
TiZrSi2		-	10	280	97	7,06	-	5,61	35,0	а	7 ^е

Примітки: а – аморфні; б – $(\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6})\text{O}_2$; в – $(\text{Ce}_{0,88}\text{Zr}_{0,12})\text{O}_2$; г – CeO_2 ; д – ZrO_2 ; е – ZrTiO_4 .

ІЧ-спектроскопічні дослідження вихідного SiO_2 і композитів з нанесеними на його поверхню покриттями з оксидів церію(або титану) сумісно з оксидом циркону в діапазоні хвильових чисел від 4000 до 500 cm^{-1} описно в роботах [26,51, 93]. Широкі смуги високої інтенсивності при 3000–3750 cm^{-1} , центровані навкруг 3370 cm^{-1} , спричинені валентними коливаннями O–H зв'язків адсорбованої поверхнею води і гідроксильних груп [152, 153]. Пік при 1628 cm^{-1} представляє деформаційні коливання адсорбованої води [153]. На спектрах всіх зразків присутні смуги, що включають в себе частоти 1103 cm^{-1} асиметричних Si–O–Si і 809 cm^{-1} симетричних Si–O–Si валентних коливань. Встановлено, що смуги при 1103 і 809 cm^{-1} в композитних оксидах зсуваються в напрямі нижчих хвильових чисел порівняно з вихідним SiO_2 під дією впливу на структуру SiO_2 , спричиненого додаванням $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$. На спектрах всіх зразків спостерігаються валентні коливання O–H поверхневих гідроксилів при 3748 cm^{-1} . Крім того, видно, що інтегральна інтенсивність цієї смуги дещо знижується для зразків з $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2/\text{SiO}_2$ порівняно з вихідним SiO_2 . Отже, можна стверджувати, що оксиди $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ не вкривають всієї поверхні частинок пірогенного SiO_2 . Це підтверджується також і результатами РСА і СЕМ досліджень. Таким чином, рідкофазним методом було синтезовано нові потрібні $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2/\text{SiO}_2$ нанокompозити на основі SiO_2 . Метод дозволяє готувати композити потрібних оксидів як з аморфними, так і з кристалічними фазами $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$. Підтверджено, що покриття поверхні пірогенного SiO_2 оксидами $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ є частковим, оскільки в ІЧ-спектрах спостерігається поверхня з вільними силанольними групами.

1.4. Методи дослідження структури та фізико-хімічних властивостей нанооксидів, гібридних композитів та гідродисперсій на їх основі

1.4.1. Низькотемпературна адсорбція азоту і розрахунок розподілу пор за розміром

Низькотемпературні ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77,4 К) були записані з використанням аналізатора адсорбції Micromeritics ASAP 2405N. Площа

поверхні ($S_{\text{БЕТ}}$) була розрахована стандартним методом БЕТ [113, 154]. Загальний об'єм $V_{\text{п}}$ пор був оцінений шляхом перерахунку об'єму азоту, адсорбованого при $p/p_0 \approx 0,98-0,99$ (p і p_0 позначають рівноважний тиск і тиск сатурації азоту при 77,4 К відповідно), до об'єму рідкого азоту на грам адсорбенту.

Морфологія оксидів в значній мірі впливає на їх адсорбційні властивості. За ізотермами адсорбції газів і парів можна визначити структуру адсорбенту. Широко розповсюджений метод визначення питомої поверхні за ізотермами адсорбції на основі уявлень полімолекулярної адсорбції (БЕТ) [113, 119] був використаний в даній роботі по відношенню до адсорбції азоту. В цьому випадку знаходять об'єм газу (азоту), що відповідає покриттю поверхні 1 г адсорбенту мономолекулярним шаром a_m . Знаючи величину a_m , легко розрахувати величину питомої поверхні:

$$S_{\text{БЕТ}} = a_m N W_0, \quad (1.2)$$

де a_m – кількість молів речовини, що адсорбується (азоту); N – число Авогадро; W_0 – площа поверхні, що займає молекула (для азоту $W_0 = 0,162$ нм).

Пористість разом з величиною питомої поверхні є параметрами, що характеризують структуру матеріалу. Хоча відомо, що первинні частинки пірогенного SiO_2 мають непористу структуру, проте характер ізотерм адсорбції-десорбції азоту (парів води тощо) на нанокремнеземі відповідає згідно класифікації А.В.Кисельова [154, 155] неодноріднопористим сорбентам і за класифікацією ЮПАК ізотерми належать до II типу [113, 156], що пояснюється складною будовою вторинних частинок (агрегатів і агломератів). Для таких ізотерм характерний капілярно-конденсаційний гістерезис і з ростом відносного тиску p/p_0 ізотерми піднімаються асимптотично, наближуючись до осі $p/p_0 = 1$. За ізотермами адсорбції-десорбції азоту можна охарактеризувати внесок пор різного розміру (мікропор, мезопор і макропор), тобто зазорів між первинними частинками в агрегатах.

Розподіл пор за розміром (РПР) (диференціальний РПР $f(R_{\text{п}}) \sim dV_{\text{п}}/dR$) для досліджуваних адсорбентів був обчислений з використанням модифікованого загального рівняння адсорбції у формі, яку запропонували Nguyen і Do (ND метод)

[157] для щілиноподібних пор вуглеців, і модифікував д.х.н. Гунько В.М. для інших матеріалів з циліндричними порами і порами, як зазорами між сферичними частинками [156, 158-163]. Дані по десорбції азоту були використані для того, щоб обчислити функції розподілу $f(R_p)$ за допомогою модифікованої процедури регуляризації [164] за умови невід'ємних значень ($f_V(R_p) \geq 0$ при будь-якому R_p) з фіксованим параметром регуляризації $\alpha = 0,01$.

Функцію $f_V(R_p)$, що пов'язана з об'ємом пор, можна трансформувати у функцію розподілу $f_S(R_p)$ по відношенню до площі поверхні з використанням відповідних моделей пор

$$f_S(R_p) = \frac{w}{R_p} (f_V(R_p) - \frac{V_p}{R_p}) \quad (1.3)$$

де $w = 1, 2, 3$, і $1,36$ для щілиноподібних, циліндричних, сферичних пор і зазорів між сферичними частками, упакованими в кубічних ґратах. Функції $f_V(R_p)$ і $f_S(R_p)$ були використані для того, щоб розрахувати внески мікропор ($V_{\text{мік}}$ і $S_{\text{мік}}$ при радіусі пори $R_p < 1$ нм), мезопор ($V_{\text{мез}}$ і $S_{\text{мез}}$ при $1 < R_p < 25$ нм), і макропор ($V_{\text{мак}}$ і $S_{\text{мак}}$ при $R_p > 25$ нм) до повного об'єму пор і площі поверхні. Значення $S_{\text{мік}}$, $S_{\text{мез}}$ і $S_{\text{мак}}$ були скориговані таким чином, що $S_{\text{мік}} + S_{\text{мез}} + S_{\text{мак}} = S_{\text{БЕТ}}$. Для оцінки відхилення форми пор від модельної, був використаний критерій $\Delta\omega = S_{\text{БЕТ}}/S_{\text{sum}} - 1$ [165]:

$$S_{\text{sum}} = \sum_j c_j \int_{R_{\text{мін}}}^{R_{\text{мак}}} f_{S,j}(R_p) dR_p = \sum_j c_j \int_{R_{\text{мін}}}^{R_{\text{мак}}} \frac{w_j}{R_p} (f_{V,j}(R_p) - \frac{V_{p,j}}{R_p}) dR_p, \quad (1.4)$$

де c_j - коефіцієнт ваги, $R_{\text{мін}} = 0,3$ нм, $R_{\text{мак}} = 100$ нм, j позначає модель пори, $f_{S,j}(R_p)$ диференціальна функція розподілу пор по відношенню до площі поверхні типу j -th. Значення c_j було розраховано за умови найкращої підгонки до експериментальних ізоTERM з використанням процедури регуляризації з декількома самоузгодженими кроками в рішенні суми інтегральних рівнянь

$$a_\Sigma = \sum_j c_j a_j = \sum_j c_j \left[\int_{r_{\text{мін}}}^{r_{k,j}(p)} f_{V,j}(R_p) dR_p + \int_{r_{k,j}(p)}^{r_{\text{мак},j}} \frac{w_j}{R_p - \sigma_{\text{sf}}/2} t_j(p, R_p) f_{V,j}(R_p) dR_p \right], \quad (1.5)$$

де a_Σ і a_j - повна адсорбція й адсорбція в порах визначеної форми; $\sigma_{\text{sf}} = (\sigma_s + \sigma_f)/2$ середній діаметр атомів поверхні і адсорбата); $r_{k,j}$ отримано з модифікованого

рівняння Кельвіна, що включає товщину адсорбованого шару t_j . Відповідні потенціали Ленарда-Джонса було використано для циліндричних пор і зазорів між сферичними частинками [45, 159, 161]. Цей метод дає кращі результати ніж методи, що використовували раніше для складних адсорбентів з однією функцією розподілу для всіх моделей форми пор, тому що використовує незалежні функції $f_{V,j}(R_p)$ для кожного типу пори і метод самоузгодженого рішення рівняння (1.5).

Для наочного представлення розподілу пор за розміром, функції $f(R_p)$ перераховані в інкрементальні РПП:

$$\Phi_V(R_{p,i}) = 0.5(f_V(R_{p,i}) + f_V(R_{p,i-1}))(R_{p,i} - R_{p,i-1}) \quad (1.6)$$

Рівняння Фаулера-Гугенхейма, яке описує локалізовану адсорбцію з латеральними взаємодіями, було використане для розрахунку функції розподілу за енергією адсорбції:

$$\theta_i(p, E) = \frac{Kp \exp(zw\Theta / k_B T)}{1 + Kp \exp(zw\Theta / k_B T)} \quad (1.7)$$

де $K = K_0(T) \exp(E / k_B T)$ – постійна Ленгмюра для адсорбції на енергетично неоднорідних центрах, а $K_0(T)$ – передекспоненційний фактор, z число найближчих сусідів молекули адсорбату (приймаємо $z = 4$), w – енергія взаємодії між парою найближчих сусідів і k – константа Больцмана. Наприклад, $zw/k_B = 380$ К для азоту [166]. Права частина рівняння (1.7) була використана в якості базової частини інтегрального рівняння ізотерми адсорбції для того, щоб розрахувати функцію розподілу $f(e)$ енергії адсорбції азоту.

1.4.2. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) та тунельна електронна мікроскопія (TEM)

Морфологію твердих частинок аналізували за допомогою польової емісійної скануючої електронної мікроскопії із застосуванням апарату Quanta™ 3D FEG (FEI Company, США), що працює при напрузі 30 кВ [167]. апарат Quanta 3D FEG (FEI). Мікрознімки TEM фіксували за допомогою апарату JEM100CX II [168].

1.4.3. ІЧ-спектроскопія

ІЧ-спектри вихідних та модифікованих оксидних зразків (подрібнених із сухим КВг при масовому співвідношенні 1: 9) реєстрували в діапазоні 4000 - 400 см^{-1} за допомогою ІЧ-спектрометра Specord M80. Точність визначення хвильових чисел становить: $\pm 0,8 \text{ см}^{-1}$ при 4000 см^{-1} ; $\pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ на 400 см^{-1} , $\pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ на 200 см^{-1} . Роздільна здатність спектрофотометра: менше 0,5 см^{-1} при 4000-400 см^{-1} ; більше 0,8 см^{-1} при 400-200 см^{-1} . Для реєстрації ІЧ-спектрів зразки пресувалися в пластинки розміром 28x8 мм і масою приблизно 25 мг [110].

Ступінь модифікування поверхні кремнезему триметилсилільними групами (надалі— ступінь модифікування) визначали за допомогою ІЧ-спектрометрії. Використовували спектрофотометр Specord M80 з діапазоном хвильових чисел 4000—200 см^{-1} . Ступінь модифікування визначали за формулою $\Theta = \Theta_{\max} D_x / D_{\max}$, де D_x і D_{\max} — інтегральна густина аналітичного піку в області 2968 см^{-1} досліджуваного зразка і зразка з максимальним прищепленням СН_3 -груп відповідно, Θ_{\max} — максимальний ступінь модифікування (прийнятий за 1).

1.4.4. Рентгено-структурний аналіз (РСА)

Дифракційні картини зразків реєстрували на дифрактометрі DRON-UM1 з лінією випромінювання CoK_α анода з графітовим монохроматором у відбитому пучку при геометрії зображення Бреґга–Брентано в інтервалі кутів 10-80° із кроком 0,05°. Вони фіксувалися у файлі у цифровій формі: 2θ (градуси) - інтенсивність. Ідентифікацію фаз проводили за допомогою рентгенологічної бази даних PDF-2 [169]. Кремнезем був абсолютно аморфним у всіх зразках. Середній розмір кристалітів визначався за рівнянням Шеррера [170].

1.4.5. Метод лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС)

Електрофоретичні дослідження і дослідження розподілу частинок за розміром (РЧР) виконані на приладі Zetasizer 3000 (Malvern Instruments), робота якого базується на лазерній кореляційній спектроскопії (ЛКС, $\lambda=633 \text{ нм}$, $\theta=90^\circ$, програма версії 1.3) [171]. Проведення вимірів і обробку одержаних результатів

здійснювали з використанням програмного забезпечення фірми “ Malvern Instruments”. Зразки для досліджень готували шляхом УЗ диспергування досліджуваних оксидів (диспергатор Misonix, потужність 500 Вт, частота 22 кГц) в деіонізованій дистильованій воді [172]. Значення рН дисперсій регулювали додаванням 0,1 М НСІ чи NaOH розчинів.

Суть методу ЛКС полягає в тому, що розсіяне світло від частинки, що знаходиться в об’ємі, вимірюється детектором, розміщеним під певним кутом до головного напрямку світлового променя і результати опрацьовуються програмним забезпеченням вимірювальної установки [173, 174]. Використання автокореляційних функцій [175] дозволяє дослідити електрофоретичну поведінку і розподіл частинок за розміром в дисперсіях.

У відповідності до теорії Смолуховського [176] існує лінійне співвідношення між електрофоретичною рухомістю і ζ -потенціалом:

$$U_e = A\zeta, \quad (1.8)$$

де A – константа для подвійного електричного шару (ПЕШ) при $ka \gg 1$ (де a означає радіус частинки, а k – параметр екранування Дебая-Хюкеля). Для ПЕШ невеликої товщини ($ka < 1$), тобто при рН, що наближається до ізоелектричної точки (ІЕТ) рівняння з урахуванням корегуючого фактору Генрі можна представити:

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}, \quad (1.9)$$

де ε – діелектрична проникність, та η – в’язкість.

Співвідношення між ζ -потенціалом і рухомістю агрегатів первинних часток може бути уточнено з урахуванням об’ємної частки твердої фази (ϕ) і потенціалу площини зсуву (ψ_a) на межі розподілу фаз тверда поверхня – рідина для пористих агрегатів:

$$U_e = \frac{\varepsilon}{3\eta} \left(1 + \frac{\phi}{2}\right) (2\zeta + \psi_a F), \quad (1.10)$$

де F – фактор електроосмотичної течії;

$$\psi_a = \frac{\zeta(1+ka)}{B} \quad (1.11)$$

$$B = \frac{(1 - k^2 ab) \sinh(kb - ka) - (kb - ka) \cosh(kb - ka)}{\sinh(kb - ka) - kb \cosh(kb - ka)}, \quad (1.12)$$

де b – зовнішній радіус елементарної комірки, в загальному випадку для агрегатів $\phi = \frac{a^3}{b^3}$ (для агрегатів пірогенного кремнезему значення $\phi = 0,3-0,4$ було оцінене за об'ємом пор в агрегатах, що був визначений з даних по адсорбції азоту). Оцінка значення k відповідно до [177] і середнього розміру первинних частинок за значеннями $S_{\text{пит}}$ чи розподілу частинок за розміром $f(a)$ (де a_{min} – мінімальний розмір та a_{max} – максимальний розмір агрегатів) дозволяють записати інтегральне рівняння (1.13) для електрофоретичної рухомості:

$$U_e = \frac{\varepsilon}{3\eta} \int_{a_{\text{min}}}^{a_{\text{max}}} \left(1 + \frac{\phi}{2}\right) (2\zeta + \psi_a F) f(a) da \quad (1.13)$$

Розподіл числа частинок за розмірами визначався за розподілом інтенсивності розсіювання $A(\Gamma)$ від об'єктів за дифузним уширенням. Однак інтерес являє не сам по собі розподіл інтенсивності, а пов'язаний з ним розподіл числа частинок за розмірами (РЧР) $N(A)$ або молекулярно-масовий розподіл (ММР) $S(M)$. Перехід від $A(\Gamma)$ до цих звичних характеристик полідисперсної системи вимагає модельних уявлень про структуру розсіювачів [175].

Хаотичний рух частинок в суспензії змінює інтенсивність розсіяного світла з часом і флюктууючий сигнал обробляється за допомогою формування автокореляційної функції $G(t)$. Для монодисперсної суспензії, яка складається зі сферичних частинок, що знаходяться у броунівському русі, ця функція може бути записана таким чином.

$$G(t) = A + B \exp(-2\Gamma t) \quad (1.14)$$

де A, B – константи, Γ – дифузне уширення (швидкість затухання), t – час.

Ця функція може бути використана для визначення швидкості затухання, та взаємопов'язана з коефіцієнтом дифузії D частинок:

$$\Gamma = Dq^2 \quad (1.15)$$

де q – вектор розсіювання, який характеризує зміну частоти світла (так зване доплерівське зміщення) в результаті руху розсіюючої частинки. Величина q

розраховується із значень кута розсіювання θ , довжини хвилі лазерного світла λ і коефіцієнта заломлення n дисперсійного середовища за рівнянням:

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda} 2 \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.16)$$

Розмір частинки d для простих форм, таких як сфера, еліпсоїд, циліндр чи згорнутий клубок, пов'язаний з величиною D рівнянням Стокса-Ейнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta(t)d}, \quad (1.17)$$

де k_B – константа Больцмана, T – температура, η – в'язкість дисперсійного середовища.

Метод ЛКС дає змогу визначити величину d із значення часу затухання $\tau=1/\Gamma$:

$$d = k_B T \tau q^2 / (3\pi\eta) \quad (1.18)$$

Діаметр частинки чи агрегату, який визначається за допомогою метода ЛКС, є середнім гідродинамічним діаметром, який може перевищувати геометричні розміри частинок чи агрегатів приблизно на товщину подвійного електричного шару (до площини зсуву) [178].

1.4.6. Визначення густини поверхневого заряду методом потенціометричного титрування

Густину поверхневого заряду (σ_0) розраховували за результатами потенціометричного титрування [179-181] розчину електроліту (10^{-3} М NaCl) і дисперсій оксидів (при концентрації твердої фази 0,2 % мас.) з використанням термостатованої тефлонової комірки в атмосфері азоту (вільній від CO_2) при $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. рН визначали за допомогою рН-метру PHM240 Reasearch (електроди G202C і R401). З різниці об'ємів кислоти чи лугу (ΔV), потрібних для досягнення одного й того ж значення рН в розчині електроліту і дисперсії оксиду, були розраховані значення σ_0 за рівнянням:

$$\sigma_0 = \frac{\Delta V c F}{m S_{num}}, \quad (1.19)$$

де $\Delta V = V_d - V_e$ – різниця між об'ємом луку (кислоти), що доданий у дисперсію (V_d) чи розчин електроліту (V_e) до досягнення одного й того ж значення рН; F – стала Фарадея; c – концентрація луку (або кислоти) і m – маса оксиду.

1.4.7. Турбідиметричні дослідження стабільності гідродисперсій

Дослідження седиментаційної стійкості гідродисперсій пірогенних оксидів здійснювали за допомогою приладу Turbiscan Lab Expert [182] з модулем охолодження TLab Cooler (Formulaction, Франція). У приладі колімований світловий промінь електролюмінесцентного діоду ($\lambda = 880$ нм) проходить крізь суспензію. Два синхронізовані детектори вимірюють інтенсивність світла, пропущеного зразком під кутом 0° відносно напрямку падіння, та світла, розсіяного під кутом 135° . Результати отримуються у вигляді кривих, що демонструють інтенсивність передачі та розсіювання як функцію часу. Зразок (20 см^3) заливали в циліндричну скляну плоскодонну кювету висотою 70 мм до рівня близько 40–45 мм, потім поміщали в термостатовану вимірювальну камеру, і періодично сканували знизу догори, щоб контролювати профіль оптичних властивостей дисперсії по всій висоті зразка. Седиментаційні зміни оптичного профілю суспензії контролювали протягом 15 год., скануючи через кожні 15 хв. Схематичне зображення проходження світла через стійкі і нестійкі суспензії наведено на рис. 1.11. Седиментаційну стійкість зразків оцінювали та порівнювали за значеннями індексу стійкості Turbiscan (TSI). Цей параметр враховує всі одиничні вимірювання під час експериментів, а значення TSI усереднює їх. Цей індекс розраховується спеціальною комп'ютерною програмою Turbiscan Easy Soft за такою формулою:

$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{BS})^2}{n-1}} \quad (1.20)$$

де x_i – середнє значення зворотного розсіювання за кожену хвилину вимірювання, x_{BS} – це середнє x_i , а n – кількість сканувань.

Значення TSI змінюються в діапазоні від 0 (дуже седиментаційно стійка система) до 100 (надзвичайно седиментаційно нестійка система). Крім того, за

зміною в часі пропускання або зворотного розсіювання може бути обчислена швидкість осадження агрегатів $V(t)$. Як еталони для калібрування приладу Turbiscan використовують зразок силіконового мастила (100% пропускання) і тефлоновий блок (0% пропускання). Виходячи зі значення $V(t)$, на основі закону осадження Стокса, поширеного на концентровані дисперсії [183] можна обчислити розмір агрегату d :

$$V(t) = \frac{|\rho_p - \rho_c| g d^2}{18\nu} \times \frac{[1 - \phi]}{[1 + 4.6\phi / (1 - \phi)^3]} \quad (1.21)$$

де ρ_c – густина рідкої фази, ρ_p – густина частинок, ν – динамічна в'язкість рідкої фази і ϕ – об'ємна частка дисперсної твердої фази.

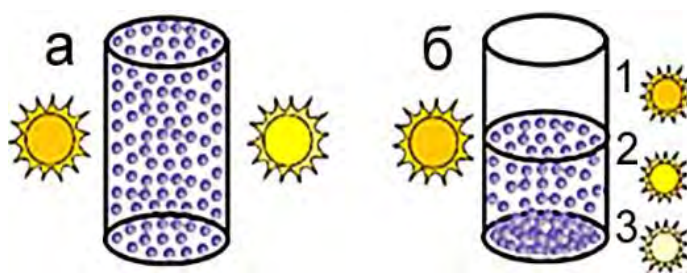


Рис. 1.11. Схема вимірювальної кювети приладу Турбіскан (а) з седиментаційно стійкою і (б) з седиментаційно нестійкою суспензією: 1 – прозорий шар надосадової рідини, 2 – шар з дисперсією, 3 – шар осаду

Докладно методику дослідження агрегативної та седиментаційної стійкості гідродисперсій наноксидів вкладено в роботі [184].

1.4.8. Структурно-механічні методи

Дисперсним системам притаманні певні механічні властивості – в'язкість, в багатьох випадках пластичність, пружність та міцність. Узагальнено ці властивості називають структурно-механічними чи реологічними [185-189].

Наявність і властивості просторової структури в дисперсії досліджуються в першу чергу за розвитком деформацій зсуву під дією сталої напруги. У випадку рідини при дії як завгодно малих напруг за час, що перевищує період релаксації,

встановлюється стаціонарна течія з постійною в'язкістю. Твердоподібні тіла характеризуються різкою зміною картини розвитку деформації зсуву ε в залежності від величини напруги зсуву P . При досить низьких напругах (менших за границю текучості P_k) спостерігається повільна течія з постійною і гранично великою в'язкістю η_1 . При такій течії коагуляційна структура руйнується, але встигає відновлюватися. При підвищенні напруги зсуву до границі текучості P_k в'язкість суттєво падає і може зменшуватись до найменшого граничного значення η_m . Найбільша гранична ньютонівська в'язкість – це умовно постійна в'язкість практично незруйнованої структури η_0 . Найменша постійна в'язкість – це в'язкість практично гранично зруйнованої структури η_m . Перехідними між η_0 та η_m є значення ефективної (структурної) в'язкості, яка зменшується зі збільшенням напруги зсуву і швидкості зсуву.

Вивчають структурно-механічні характеристики структурованих дисперсних систем в статичних (прилад Вейлера-Рєбіндера) і динамічних умовах (Реотест 2.1). Вимірювальний механізм ротаційного віскозиметра Реотест 2.1, який використовували в роботі, являє собою механо-електричний перетворювач обертового моменту. У циліндричному вимірювальному пристрої досліджуваний матеріал міститься в кільцевому зазорі, що утворюється між двома коаксіальними циліндрами. Зовнішній нерухомий циліндр радіусом R підключається до рідинного циркулярного термостату. Внутрішній циліндр радіусом r , що обертається з постійною швидкістю обертання, з'єднано з циліндричною гвинтовою пружиною, відхилення якої є мірою для обертового моменту, що діє на внутрішній циліндр. Відхилення пружного елемента відтворюється потенціометром, який включено в мостову схему, причому зміна струму, що протікає по діагоналі мостової схеми, є пропорційною моменту M пружини. Вимірювані відхилення α реєструвалися компенсаційним пристроєм, сполученим з АЦП, сигнал якого реєструвався спеціалізованою комп'ютерною програмою. Для напруги зсуву в досліджуваному матеріалі $P = z\alpha$, де z – стала вимірювальної системи, α – показання індикатора. Швидкість зсуву в кільцевому зазорі γ (с^{-1}) пропорційна швидкості обертання

циліндру. За визначеними значеннями напруги зсуву P і швидкості зсуву γ розраховують динамічну в'язкість:

$$\eta = \frac{P}{\gamma} 100 \quad (1.21)$$

Для ньютонівських рідин шляхом наведеного розрахунку можна отримати значення ефективної в'язкості. Проте реологічні властивості дисперсій визначаються як реологічними властивостями рідкої фази (води, розчинів полімерів та олігомерів), так і міцністю коагуляційних структур, утворених частинками дисперсної фази. Тому в залежності від умов вимірювання можна одержати значення найбільшої пластичної в'язкості (шведівської), структурної (ефективної) в'язкості $\eta_{\text{еф}}$, яка зменшується з ростом швидкості зсуву, або в'язкості гранично зруйнованої структури $\eta_{\text{мін}}$ (бінгамівської). Найбільшу в'язкість $\eta_{\text{макс}}$ практично незруйнованої структури визначають на приладі Вейлера-Рєбіндера.

Для початку течії структурованих дисперсних систем необхідно прикласти певну напругу, щоб зруйнувати утворені структури. Ця напруга називається границею текучості чи граничною напругою зсуву P_0 . Течія відрізняється від ньютонівської, швидкість зсуву не прямо пропорційна прикладеній напрузі. Течія таких систем описується рівнянням

$$P = P_0 + \eta_{nl} \left(\frac{du}{dx} \right)^n, \quad (1.22)$$

де η_{nl} – пластична в'язкість; n – показник ступеню, який характеризує властивості системи; $\left(\frac{du}{dx} \right)$ – швидкість зсуву.

1.4.9. Мікрокалориметрія

Для досліджування теплоти змочування високодисперсних оксидів в роботі був застосований диференціальний калориметр ДАК-1, типу калориметру Кальве [190-192]. Цей калориметр має значний теплообмін задля швидкого видалення теплоти, щоб стан калориметру визначався миттєвими значеннями потужності теплового процесу. Калориметр представляє собою металевий блок з каналами, в

які поміщують циліндричні комірки. В комірках проводиться процес досліджень, а металевий блок грає роль оболонки (його температура підтримується постійною до $\pm 10^{-5} - 10^{-6}$ К). Різниця температур комірки і блоку вимірюється термобатареею, яка в даному випадку мала 960 спаїв. В блок поміщують дві комірки, які працюють як диференціальний калориметр: термобатарееї кожної комірки мають однакову кількість спаїв і тому різниця їх е.р.с. дозволяє безпосередньо визначити різниця потужності потоків теплоти, що поступає в комірки. Цей метод дозволяє виключити спотворення вимірюваних величин випадковими коливаннями температури блока. При кімнатній температурі такими калориметрами вимірюють теплову потужність процесу з точністю до ± 1 мкВт. Методику досліджень на такому калориметрі докладно описано в [191, 192].

Зразки для досліджень готували наступним чином. У зважені на аналітичних вагах скляні ампули засипався прожарений зразок досліджуваного оксиду (до 50 мг). Потім ампулу приєднували до вакуум-насосу для відкачки парів води з одночасним нагрівом до $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протязі 3 годин. Після чого ампулу охолоджували до кімнатної температури і швидко запаювали посередині шийки. Залишок шийки ампули і саму ампулу зважували на аналітичних вагах для встановлення точної ваги оксиду.

Поміщали запаюну ампулу в ємність з дистильованою водою (2 мл) і ставили в калориметр, де відламували носик ампули. Виділення теплоти реєструвалося самописцем. За площею піку визначали тепловий ефект процесу змочування. Калібрували калориметр за допомогою вимірювання теплового ефекту розчинення КСlу воді з відомим тепловим ефектом ($18,6 \pm 0,012$ кДж/моль при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ентальпію змочування (ΔH) знаходили із співвідношення:

$$\Delta H = \frac{Q}{m}, \quad (1.23)$$

де Q – тепловий ефект процесу і m – маса вакуумованого зразка в ампулі.

1.4.10. Диференційна скануюча калориметрія (ДСК)

Тепловий аналіз проводили за допомогою апарату STA 449 F1 Jupiter[®] (Netzsch, Німеччина) [193], маса зразка ~ 16 мг, поміщена в корундовий тигель, потік повітря 50 мл хв^{-1} , швидкість нагрівання $10 \text{ }^\circ\text{C хв}^{-1}$. Для досліджень термічного розкладання сухих оксидно-полімерних композитів дослідження ДСК проводили в діапазоні температур $30\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$, а для вивчення фазових переходів води в набухлих гідрогелях ДСК проводили дослідження в діапазоні температур $-50\text{--}+60 \text{ }^\circ\text{C}$. Порожній тигель з корунду використовували як еталон. Газоподібні продукти, що виділяються під час розкладання матеріалів, аналізували за допомогою спектрометра FTIR Brucker (Німеччина) та QMS 403DAeolos (Німеччина) в режимі он-лайн на приладі STA. Дані СМК збиралися в діапазоні від 10 до 200 а.о.м. (даль тон). Спектри FTIR реєстрували в діапазоні $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ з 16 скануванням на спектр з роздільною здатністю 4 см^{-1} .

1.4.11. Методики дослідження адсорбції іонів металів з водних розчинів

Дослідження адсорбції Sr(II) на поверхні композитів проводили з водних розчинів перхлорату $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, різної концентрації (10^{-4} і 10^{-3} M) з додаванням радіоактивних ізотопів $^{90}\text{Sr}(\text{II})$ (концентрація яких дорівнювала 10^{-6} M) та нейтрального електроліту (10^{-3} M NaCl). Дослідження проводилися з використанням тefлонової комірки при $T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Значення рН регулювали додаванням $0,1 \text{ M}$ розчинів NaOH та HCl. Гама радіоактивність розчинів, що містили радіоактивні ізотопи визначали за допомогою лічильника Beckman Gamma 5500B [57, 194].

Серійні експерименти проводили при кімнатній температурі з використанням $0,1 \text{ г}$ сорбенту, доданого в колбу Ерленмеєра з 20 мл розчинів, що містили іони Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) при концентраціях в інтервалі $50\text{--}250 \text{ мг/л}$. Зразки струшували на механічному шейкері (тип ElpinPlus 357, Польща) від 1 до 240 хвилин (амплітуда 7, 180 об/хв). Концентрації іонів металів вимірювали за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра Spectr AA 240 FS (Varian). Сорбцію іонів металів (мг/г) розраховували за стандартною процедурою.

Для дослідження ефекту кількості адсорбенту використовували 0,05 г, 0,1 г та 0,15 г ST20 або ST20-ALG на 20 мл розчину з вмістом іонів певного виду металу. Початкова концентрація Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) становила 100 мг/л. Вплив температури на сорбцію Cu(II) на ST20 та ST20-ALG вивчали при 20, 40 та 60 °С. Початкова концентрація Cu(II) становила 100 мг/л, а кількість адсорбенту – 0,1 г/20 мл (5 г/л).

Адсорбцію у відсотках розраховували виходячи з різниці між кількістю іонів Cu(II), Zn(II), Cd (II) та Pb (II) у вихідному розчині та після процесу сорбції. При дослідженнях сорбції Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) на ST20 та ST20-ALG вивчали вплив на адсорбцію тривалості контакту фаз. Початкова концентрація кожного іона металу становила 100 мг/л, а кількість адсорбенту становила 0,1 г/20 мл. Вивчали вплив різних початкових концентрацій Cu(II) (50–250 мг/л) на сорбцію на ST20 та ST20-ALG. рН розчинів вимірювали за допомогою рН-метра PHM82.

У цьому дослідженні для визначення характеру протікання адсорбції протягом часу контакту фаз до рівноваги використовувались різні дифузійні та кінетичні моделі (псевдо першого порядку [195], псевдо другого порядку [196, 197], внутрішньочастинкової дифузії [198] та моделі Еловича [199, 200]).

Модель псевдо першого порядку, описана рівнянням нижче, передбачає, що швидкість адсорбції пропорційна кількості вільних активних центрів, незайнятих важкими металами або іншими домішками:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.24)$$

де q_t – кількість іонів важких металів, адсорбованих на момент часу t , мг/г, q_e – кількість іонів важких металів, адсорбованих при рівновазі, мг/г, k_1 – стала моделі псевдо першого порядку, (л/хв).

Рівняння псевдо другого порядку представлено нижче:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.25)$$

де k_1 – стала моделі внутрішньочастинкової дифузії, мг·г⁻¹·хв^{-1/2}; C – стала дифузії, мг·г⁻¹.

Рівняння дифузії всередині частинок має такий вигляд:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (1.26)$$

де k_i – стала моделі внутрішньочастинкової дифузії, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1/2}$; C – стала дифузії, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$.

Модель Еловича використовується для підтвердження процесу хемосорбції:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (1.27)$$

де a – початкова сорбція, $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{хв})$; b – константа десорбції, пов'язана із ступенем покриття поверхні та енергією активації хемосорбції, $\text{г}/\text{мг}$.

РОЗДІЛ 2

ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В РОЗБАВЛЕНИХ ДИСПЕРСІЯХ ЗМІШАНИХ НАНООКСИДІВ МЕТАЛІВ ТА КРЕМНІЮ

2.1. Дослідження електроповерхневих властивостей пірогенних змішаних оксидів

На межі розподілу фаз наноксид/вода (або розчин електроліту) ймовірність початкової рівності значень електрохімічних потенціалів $\bar{\mu}_i$ ($\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi$) всіх компонентів в двох фазах мізерно мала. Тому відбувається процес переходу заряду (чи речовини) від більш високого значення $\bar{\mu}_i$ до нижчого. Процес триває до встановлення стану рівноваги: $\bar{\mu}_i^{(1)} = \bar{\mu}_i^{(2)}$.

Це приводить до утворення заряду на поверхні частинок наноксидів за рахунок дисоціації поверхневих ОН-груп, в результаті чого виникає потенціал ψ і, як наслідок формується подвійний електричний шар (ПЕШ) [202-206].

Існування цих явищ відіграє важливу, а іноді вирішальну роль в багатьох процесах, в тому числі – в адсорбції іонів, електродних процесах, електрокапілярних і електрокінетичних явищах, процесах переносу речовини і енергії через колоїдні системи, поляризаційних явищах, зв'язаних з електростатичною взаємодією частинок, яка в значній мірі обумовлює стійкість дисперсних систем. Для визначення цих явищ в літературі застосовують термін електроповерхневі явища. Для вивчення електроповерхневих явищ слід, перш за все, встановити зв'язок між властивостями поверхневого шару (склад, енергія) і його електричними параметрами (заряд, потенціал) [202-227].

Від електроповерхневих властивостей колоїдних частинок залежать такі параметри гідродисперсій як агрегативна стабільність [228-239], реологічні властивості [240-244] тощо. Для змішаних оксидних систем показано вплив гетерогенних ділянок поверхні на формування подвійного електричного шару та величину та рН-залежність ζ -потенціалу [202, 245, 246].

Огляд методів приготування препаратів, технік вимірювань їх основних параметрів та інтерпретації отриманих результатів наведено у [247, 248]. Внаслідок старіння дисперсій розміри агрегатів в них зростають з часом, що може зробити неспівставними результати вимірювань розміру агрегатів зразків. Тому для уникнення неспівставності перед початком вимірювань зразки піддають ультразвуковій обробці, яка усуває наслідки старіння дисперсій, не руйнуючи при цьому більш міцних відначальних агрегатів [226, 240, 249-251]

Як зазначалось в *Розділі 1*, структура поверхні змішаних пірогенних оксидів залежить від вмісту другого оксиду і умов синтезу і наявність місткових і термінальних груп може варіюватись в цьому випадку, що відобразатиметься на формуванні заряду поверхні і ПЕШ в водному середовищі. В якості вихідних матеріалів для приготування гідродисперсій використовували високодисперсні пірогенний кремнезем А-300, пірогенні оксиди Al_2O_3 , TiO_2 , X/SiO_2 ($\text{X}=\text{Al}_2\text{O}_3$ (SA), TiO_2 (ST)) і $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (AST) з різним вмістом Al_2O_3 і TiO_2 , (табл. 1.1) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України [48,49,55].

Потенціометричне титрування для визначення густини поверхневого заряду (σ_0) проводилося з допомогою автоматичної бюретки (Dosimat 665, Metrohm) і термостатованої тефлонової комірки в атмосфері вільного від CO_2 азоту при $25,0 \pm 0,2$ °C. рН розчину визначали за допомогою рН-метру (PHM240, Radiometer) з електродами G202C і K401. Густину поверхневого заряду нанокompatитів розраховано методом порівняння кривих титрування суспензії оксиду і фонового електроліту. Визначені таким чином точки нульового заряду ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) і ізоелектричні точки ($\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$) досліджуваних зразків порівнюються з раніше опублікованими даними [54, 56, 180, 252].

Електрофоретичні дослідження проведено з застосуванням приладу Zetasizer 3000 (Malvern Instruments), який використовує метод ЛКС ($\lambda = 633$ nm, $\theta = 90^\circ$) і програмне забезпечення версії 1.3. Гідродисперсії наноксидів (0,02 % мас. для вимірювання ζ -потенціалу) готувалися з використанням ультразвукового

диспергатора (Sonicator Misonix Inc., потужність 500 Вт і частота 22 кГц) за 5 хв. до електрофоретичних вимірювань (ζ -потенціалу). Значення рН, вимірювані прецизійним цифровим рН-метром, регулювали додаванням 0,1 М розчинів HCl, або NaOH. Отримували рН-залежності ζ -потенціалу для гідродисперсій змішаних пірогенних оксидів з різним співвідношенням компонентів [51, 54, 56, 84, 92, 111, 159, 253, 254, 255].

В загальному випадку електростатичне поле поверхні твердих тіл є сумою полів регулярних центрів з певним розподілом електронної густини, які відповідають об'ємній структурі твердої фази, і нерегулярних центрів поверхні, на якій присутні дефекти і поверхневі активні центри. При цьому радіус дії нерегулярних центрів може суттєво перевищувати радіус дії регулярних центрів, і саме наявність поверхневих активних центрів і їхні властивості обумовлюють поверхневий заряд.

На поверхні кремнезему активними центрами, що відповідають за утворення поверхневого заряду, є силанольні групи (прості, подвійні та віцинальні). В водному середовищі силанольні групи дисоціюють з утворенням від'ємного заряду на поверхні кремнезему. Оскільки ці групи близькі за своїми властивостями, механізм утворення заряду на поверхні кремнезему досить простий порівняно з TiO_2 , Al_2O_3 і змішаними наноксидами:

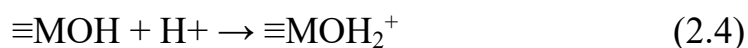
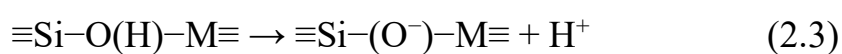
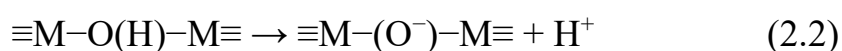


Іони H^+ (фактично H_3O^+), що утворюються внаслідок дисоціації силанольних груп, переходять в рідку фазу, але внаслідок кулонівської взаємодії з $-SiO^-$ утворюють зовнішню обкладку в розчині поблизу поверхні твердої фази. Виникає ПЕШ з внутрішньою обкладкою, яка складається з $-SiO^-$ і визначає від'ємний знак потенціалу ψ . Потенціал визначаючими іонами будуть іони, що впливають на ступінь дисоціації SiOH-груп, а саме H^+ і OH^- , активність яких зв'язана з величиною іонного добутку H_2O ($a_{H^+}a_{OH^-} = 10^{-14}$). Іони H^+ подавляють дисоціацію (2.1), а OH^- сприяють їй, тобто зі збільшенням рН заряд поверхні буде збільшуватись, що ми і спостерігаємо (рис. 4.1 а, б). В термінах

хімічного потенціалу це виражається так: з ростом рН зменшуються величини a_{H^+} і $\mu_{H^+}^{жс} = \mu_{H^+}^{ожс} + RT \ln a_{H^+}^{жс}$ в розчині, і все більше зростає нерівність $\mu_{H^+}^m > \mu_{H^+}^{жс}$, яка визначає перехід H^+ в розчин.

Існують два різновиди поверхневих груп кремнезему: силоксанові $\equiv Si-O-Si \equiv$ та силанольні $\equiv Si-OH$ – ізольовані, віцінальні та гемінальні [259–261]. У водних системах на поверхні кремнезему існують ізольовані силанольні групи (близько 19%) та віцінальні (близько 81%). Ізольована силанольна група $-OH$ – це окрема гідроксильна група на твердій поверхні, зв'язана з атомом кремнію, зв'язаним крім того ще трьома зв'язками з атомами кремнію всередині твердої фази. Віцінальні силанольні групи утворюються двома сусідніми силанольними групами на двох сусідніх атомах кремнію, внаслідок чого між ними додатково утворюється водневий зв'язок. У водному розчині поверхня кремнезему гідроксильється [59, 181]. Амфотерний характер поверхневих гідроксильних груп проявляється в реакціях асоціації – дисоціації катіону водню H^+ .

На поверхні складних оксидів присутні ділянки, характерні для окремих оксидів $M-OH$, а також місткові $M-O(H)-Si$, які можуть бути більш кислими, ніж термінальні гідроксили. Бренстедівські кислотні центри $\equiv M-O(H)-M \equiv$ і інші поверхневі гідроксили ST , AST , кремнезему, оксиду алюмінію і діоксиду титана [48, 53] здатні до реакцій:



Такими процесами визначається формування поверхневого заряду змішаних оксидів в водному середовищі. Два перших процеси переважають при $pH > pH_{ТНЗ}$, а останній – при $pH < pH_{ТНЗ}$ [110, 252]. В залежності від складу часток композитних оксидів ці реакції можуть спричинити неадитивні зміни електрофоретичного потенціалу, ζ , при зміні рН.

Для всіх досліджених змішаних пірогенних оксидів спостерігається спільна тенденція до залежності $pH_{ТНЗ}$ від поверхневого вмісту другого оксиду,

формування негативного заряду поверхні при рН вище ТНЗ, величина якого, як і величина ζ -потенціалу збільшується зі збільшенням рН [55] (рис. 2.1).

Зменшення густини поверхневого заряду кремнезему в межах рН 3–8 незначне внаслідок дисоціації менш численних ізольованих силанолів, pK_a яких дорівнює 4,9 [256]. Дисоціація численних віцинальних силанолів відбувається при більш високих значеннях рН ($pK_a = 8,5$). З цієї причини при зростанні рН вище 8 все більше пришвидшується зростання абсолютної величини від'ємних значень густини поверхневого заряду діоксиду кремнію (IV).

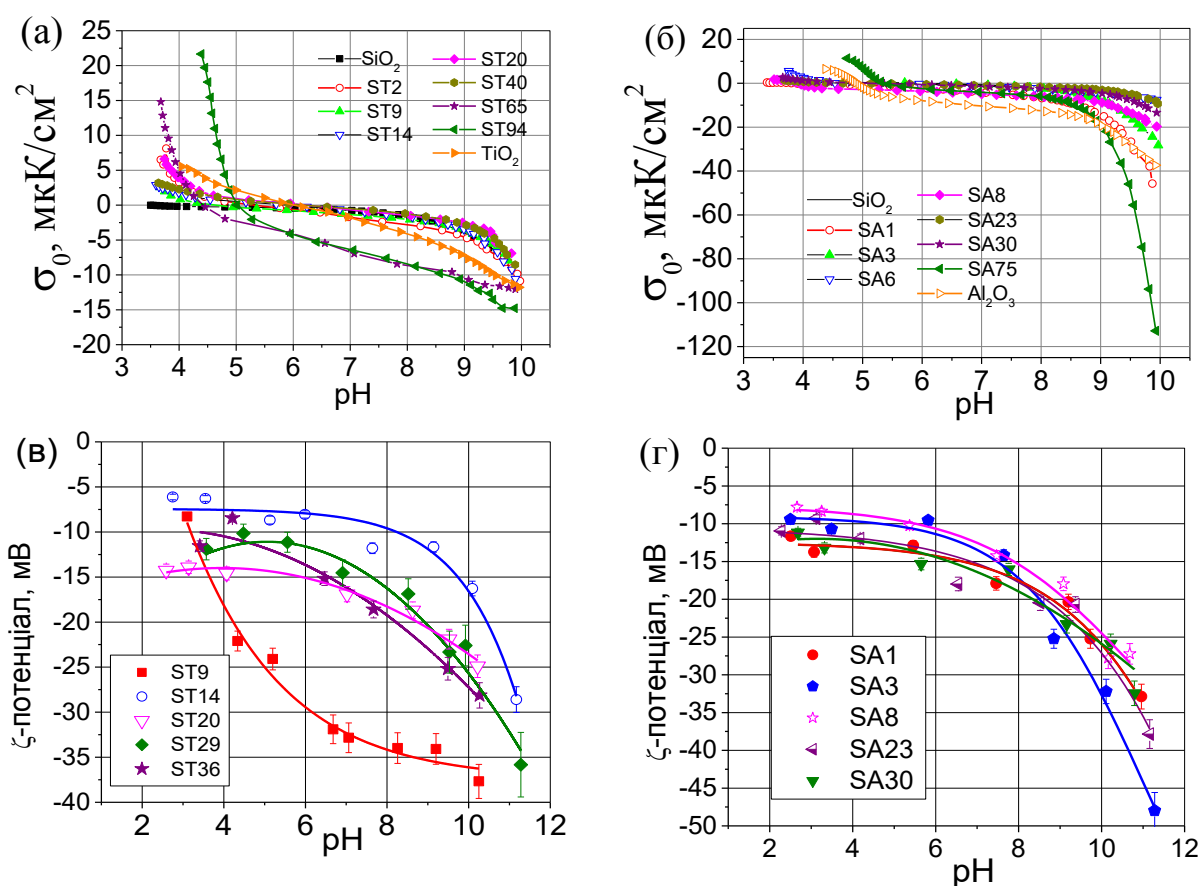


Рис. 2.1. Залежність σ_0 (а, б) та ζ -потенціалу (в, г) для змішаних пірогенних титано- та алюмокремнеземів від рН

Характер кривих σ_0 (рН) залежить від поверхневої концентрації другого оксиду (Al₂O₃, TiO₂): при невеликих концентраціях другого оксиду характер залежності σ (рН) близький до SiO₂, проте зі збільшенням Al₂O₃ в поверхневому шарі алюмокремнеземів, чи TiO₂ в поверхневому шарі титанокремнеземів характер

кривих σ_0 (рН) наближається до індивідуальних Al_2O_3 і TiO_2 відповідно, причому σ_0 дещо збільшується (рис. 2.1). Слід зауважити, що при великому поверхневому вмісті Al_2O_3 (зразок SA75) чи TiO_2 (зразки ST65, ST94) нахил кривих σ_0 (рН) бінарних оксидів більший у порівнянні з індивідуальними Al_2O_3 і TiO_2 , тобто спостерігається ефект синергії: заряд поверхні бінарних оксидів з великим вмістом другого оксиду більший за заряд поверхні індивідуальних SiO_2 , Al_2O_3 і TiO_2 .

Цей ефект може бути пояснений впливом брønстедівської кислотності SA систем (аморфних, як пірогенні SA, або кристалічних, як цеоліти): чим менша величина $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, тим більша брønстедівська кислотність [55]. Таке явище спостерігається на рис. 2.1 у вигляді залежності густини поверхневого заряду від складу композитів. SA1 і SA23 мають сильну кислотність Брønстеда, забезпечуючи більшу кількість рухливих протонів у порівнянні з оксидами меншої кислотності Брønстеда при вищому вмісті оксиду алюмінію на поверхні. До того ж, основні центри Льюїса на поверхні глинозему (атоми кисню з великою електронною густиною) можуть бути центрами-пастками для протонів, і кількість цих центрів зростає при збільшенні значення $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Є підстави вважати, що явище міжфазної релаксації на поверхні цих оксидів залежить від складу поверхні. Ці структурні фактори, хімічний склад поверхні концентрація оксидів у водних суспензіях і вплив попередньої обробки визначають властивості поверхні, міжчастинкових шарів води і дисперсії в цілому [54, 55, 257, 258].

Таким чином, утворення заряду на поверхні пірогенних оксидів обумовлюється природою і концентрацією поверхневих активних центрів, які визначаються як поверхневим вмістом другого оксиду, так і будовою його ділянок (твердий розчин або ділянки індивідуальних оксидів).

2.2. Електроповерхневі властивості змішаних оксидів, отриманих методом осадження гостьової фази

Також досліджено електроповерхневі властивості змішаних оксидів, отриманих методом осадження гостьової фази на поверхні нанокремнезему $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (де $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce}$). Осадження здійснювалось

нанесенням нітратів, ацетилацетонатів відповідних металів на поверхню SiO_2 з подальшим термолізом до отримання оксидів. Склад композитів та їх структурні характеристики визначалися за допомогою РСА, ІЧ, СЕМ, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Для серії нанокompозитів $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (де $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$), синтезованих при різному вмісті M_xO_y (0,2; 1 і 3 ммоль на 1 г SiO_2) показано залежність від природи другого оксиду.

Як зазначалось вище, силанольні групи на поверхні SiO_2 можуть дисоціювати, забезпечуючи негативні заряди у водному середовищі при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$.

2.2.1. Електроповерхневі властивості нанокompозитів з Ni_xO_y , Zn_xO_y і Mn_xO_y на основі пірогенного SiO_2

Фазовий склад композитних часток (табл. 1.3), а також властивості і концентрація активних центрів на їх поверхнях – це головні фактори, що визначають такі електроповерхневі властивості, як густина поверхневого заряду і ζ -потенціал у водному середовищі. Активні центри, які формують поверхневі заряди нанокompозитів $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, – це поверхневі гідроксили різних типів, що вже розглядалися у вступній частині на початку розділу. Силанольні групи на поверхні кремнезему у водному середовищі при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ можуть дисоціювати згідно з рівнянням (2.2), формуючи негативний поверхневий заряд.

На поверхні змішаних оксидів присутні як активні центри, характерні для індивідуальних оксидів $\text{M}-\text{OH}$, так і місткові $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$ (де $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$, чи Mn), які можуть бути більш кислими [260,261], ніж термінальні гідроксили. Реакції поверхневих груп, які формують поверхневі заряди представлені рівняннями (2.2 – 2.4) у вступній частині розділу.

Як $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$, так і $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ є важливими характеристиками ПЕШ $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$. Дослідження електроповерхневих властивостей нанокompозитів показало [255], що модифікація поверхні SiO_2 фазою M_xO_y впливає на σ_0 та $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ та призводить до значних змін залежності ζ -потенціалу від pH (рис. 2.2).

Густина поверхневого заряду зразків немодифікованого SiO_2 в широкому діапазоні рН характеризувалася близькими до 0 значеннями з різким їх зростанням при $\text{pH} > 8,5$ (рис. 2.2а). Композити, що містять Ni_xO_y , виявляють подібну до SiO_2 залежність $\sigma(\text{pH})$, але його вплив проявляється в тому, що в кислій області значення ζ -потенціалу є позитивними. Це вказує на значну різницю кислотних властивостей Ni-OH та Ni-O(H)-Si порівняно з Si-OH , та реалізацію механізму приєднання протона за схемою (2.3). Для композиту Ni3 $\text{pH}_{\text{IET}} = 3,4$ і $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,8$.

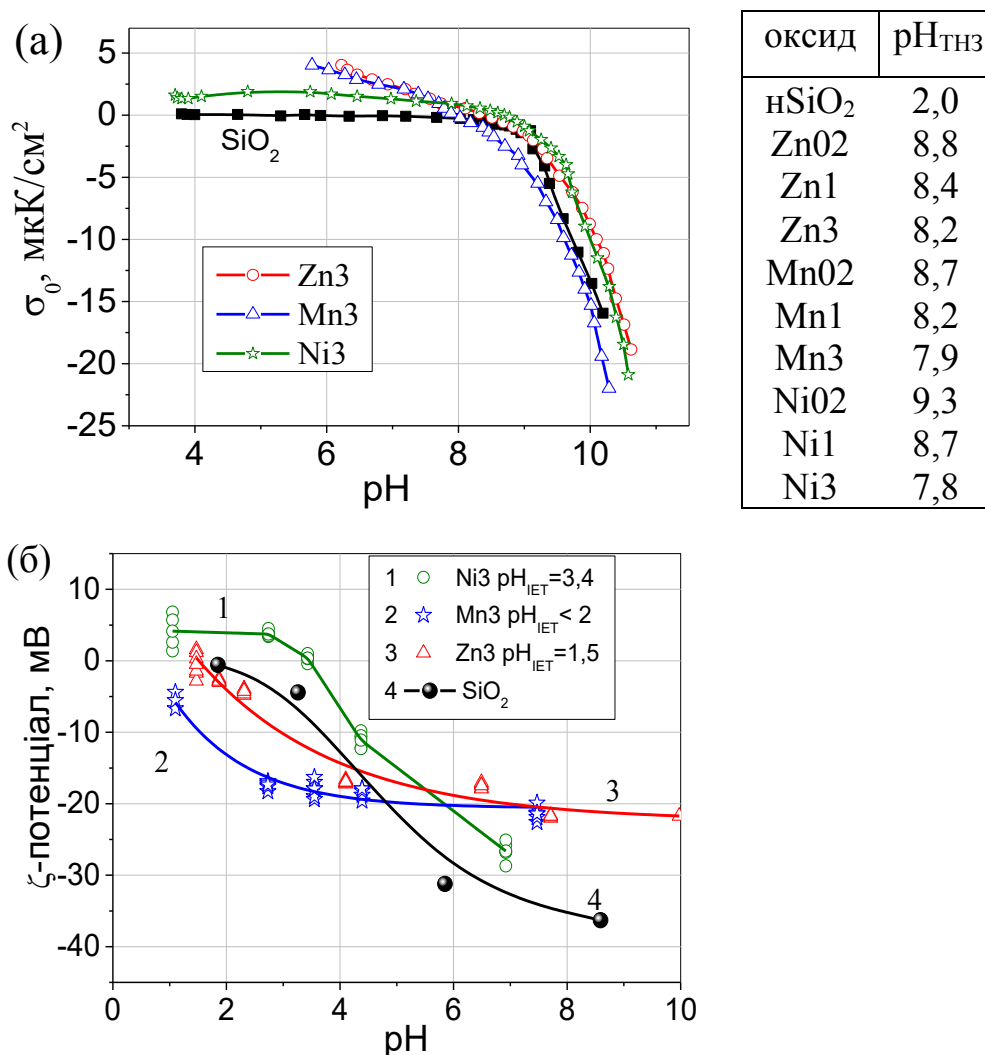


Рис. 2.2. Залежність σ_0 (а) та ζ -потенціалу (б) частинок бінарних та потрійних осаджених змішаних оксидних нанокompозитів від рН

Однак позитивні значення σ_0 невеликі: вони не перевищують $4,5 \text{ мкК/см}^2$ у всьому діапазоні, тоді як в лужній області рН для зразка Ni3 значення σ_0 зростають до -60 мкК/см^2 . Зі збільшенням концентрації другого оксиду $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ зміщується у

бік нижчого рН як для $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, так і для інших композитів. Для композитів Mn та Zn також спостерігаються позитивні значення σ_0 в кислому діапазоні рН. Значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ подібні наведеним в літературі для окремих MnO_2 ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,5\text{--}8,7$) та ZnO ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 8,0$) [14, 116]. Різниця в $\sigma(\text{pH})$ практично не спостерігається при різній концентрації Zn_xO_y в $\text{Zn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, і вони є незначними для $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$. Це пов'язано з тим, що навіть при невеликій концентрації 0,2 ммоль/г частинки другого оксиду займають значну частину поверхні $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (табл. 1.4). Незважаючи на позитивні значення σ_0 в кислому діапазоні рН, значення ζ -потенціалу для $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ та $\text{Zn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ є негативними у всьому досліджуваному діапазоні рН, для композитів із Zn $\text{pH}_{\text{ІЕТ}} = 1,5$.

Збільшення абсолютного значення (модуля) ζ -потенціалу, $|\zeta|$, зі збільшенням рН спостерігається як для вихідного SiO_2 , так і для композитів (рис. 2.2б, г), проте для композитів зміна ζ -потенціалу менша, ніж для вихідного SiO_2 , і значення $|\zeta|$ відповідають низько зарядженим поверхням. Це не робить внесок сил електростатичного відштовхування домінуючим фактором забезпечення агрегативної стійкості таких систем. Слід зазначити, що ζ -потенціал залежить від ряду факторів, серед яких дисперсність та форма частинок. При модифікації наночастинок кремнезему другим оксидом розмір частинок збільшується, а форма значніше відрізняється від сферичної. Тому зниження $|\zeta|$ композитів порівняно з SiO_2 може бути пов'язане як зі змінами як σ_0 , так і рухливості частинок внаслідок збільшення їх розміру та зміни форми.

Таким чином, дослідження електроповерхневих властивості нанокompозитів продемонстрували, що модифікація поверхні кремнезему шляхом термооксидації ацетатів металів, адсорбованих на ній, з утворенням M_xO_y фази суттєво змінює залежність $\zeta(\text{pH})$, зсуває $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$, а також впливає на густину поверхневого заряду і $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. Зсув ізоелектричної точки (ІЕТ) та поведінка $\zeta(\text{pH})$ -кривих визначаються фазою M_xO_y . В цілому в досліджуваній серії $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ композитів зміщується до більш високих значень у ряду $\text{Mn} < \text{Zn} < \text{Ni}$.

Відсутність значного впливу Ni_xO_y на густину поверхневого заряду композитів Ni_xO_y/SiO_2 можна пояснити відносно низьким ступенем покриття поверхні композитів сполуками нікелю, а аналіз фазового складу композитів показує, що Ni проявляє низьку здатність вбудовуватися в просторову ґратку SiO_2 , утворюючи замість цього кристаліти NiO розміром до 17 нм. Тим не менше, сполуки Ni_xO_y досить помітно впливають на ПЕШ і значення ζ -потенціалу композитів Ni_xO_y/SiO_2 .

Як вихідний нанокремнезем, так і композити змішаних оксидів на його основі демонструють у водних дисперсіях збільшення абсолютних величин дзета потенціалу при зростанні рН. При цьому абсолютні величини ζ -потенціалу композитів менші, ніж у вихідного SiO_2 , і їх значення відповідають слабо зарядженим поверхням. Тому електростатична компонента не дає суттєвого внеску у забезпечення агрегативної стійкості таких систем. До того ж ζ -потенціал залежить не лише від заряду, але й від ряду інших факторів, зокрема, від форми та розмірів дисперсних частинок [110, 181]. Внаслідок модифікації нанокремнезему вторинними оксидами розміри дисперсних часток збільшуються, як зростає і ступінь відхилення їх форми від сферичної. Зменшення абсолютних величин ζ -потенціалу нанокompозитів у порівнянні з вихідним кремнеземом обумовлюється комплексом причин, що включає як зміну поверхневих зарядів дисперсних часток, так і зниження їх мобільності за рахунок збільшення розмірів і зміни морфології.

2.2.2. Електроповерхневі властивості Ni- та Co-вмісних нанокompозитів на основі нанокремнезему

Електрофоретична рухливість і РЧР для даної серії змішаних оксиних нанокompозитів досліджувалися за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) з використанням універсальної глибокої комірки (ZEN1002) і одноразових полістирольних комірок (DTS0012) для вимірювань ζ -потенціалу [262]. Зразки для дослідження РЧР готувалися наступним чином: 0,1% мас. суспензію нанокompозитів в дистильованій воді обробляли ультразвуком

за допомогою диспергатора УЗДН-А, (130 Вт, 22 кГц, виробництва ПП "Суми-Прилад", Україна) протягом 3 хв. Потім дисперсію витримували протягом 24 год. до досягнення рівноважного стану ПЕШ, після чого визначали РЧР. Детально підхід до визначення таких показників РЧР, як інтенсивність розсіяного світла ($РЧР_I$), кількість частинок ($РЧР_N$) і об'єм частинок ($РЧР_V$) кремнезему і синтезованих нанокompatитів за даними ЛКС розглянуто в роботі [110].

Визначена методом ЛКС величина розміру частинок в водному середовищі відповідає середньому розміру гідродинамічного діаметра первинних частинок та/або їх агрегатів. Ступінь агрегації/агломерації залежить від початкових характеристик наночастинок та їх взаємодії в дисперсійному середовищі. Вихідний SiO_2 характеризується мономодальним розподілом частинок за розміром (РЧР) з максимумом при 70 нм. У процесі синтезу утворюються вторинні агрегати оксидних частинок, які у водному середовищі для серії композитів NiO/SiO_2 та Co_3O_4/SiO_2 мають розміри 100–180 нм та 1,1–1,3 мкм, що значно перевищує розмір вихідних частинок SiO_2 , в той час як а допомогою РСА було встановлено, що Ni і Co у синтезованих композитах утворювали фази NiO та Co_3O_4 з розміром кристаліту 14–15 нм. ЛКС дозволяє визначити розподіл частинок за розміром у водному середовищі (рис. 2.3).

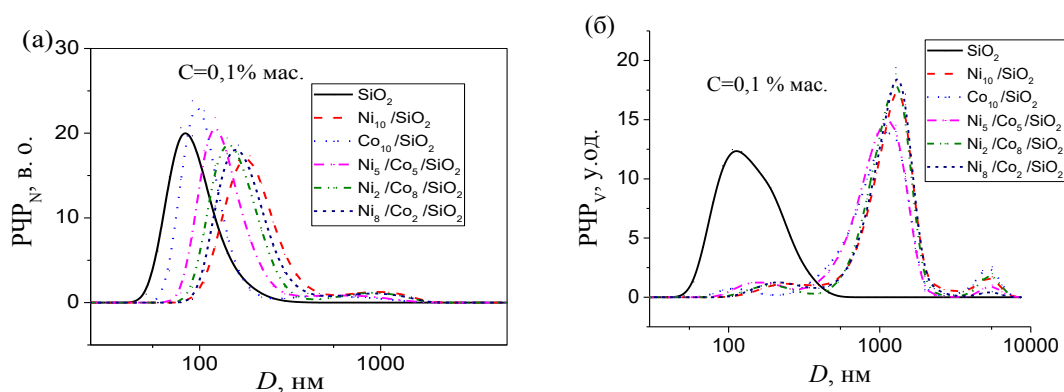


Рис. 2.3. Розподіл частинок за розміром по відношенню до (а) кількості частинок та (б) об'єму для вихідного кремнезему та композитів з Ni та Co у водних суспензіях після обробки ультразвуком (3 хв)

Результати вимірювань для синтезованих зразків змішаних оксидних нанокompatитів представлено у вигляді залежності розподілу гідродинамічного

діаметру частинок від їх кількості ($P_{\text{ЧР}_N}$, рис. 2.3а) та об'єму ($P_{\text{ЧР}_V}$, рис. 2.3б). З наведених залежностей можна побачити, що модифікування кремнезему оксидами нікелю і кобальту призводить до збільшення розміру частинок за рахунок утворення фази другого оксиду на поверхні і утворення агрегатів і агломератів під час синтезу. Ступінь агрегації/агломерації залежить від характеристик наночастинок та їх взаємодії в дисперсійному середовищі. Вихідний кремнезем характеризується майже мономодальним розподілом частинок за розмірами ($P_{\text{ЧР}}$) з максимумом при 80 нм, проте $P_{\text{ЧР}}$ для композитів є бімодальним з двома піками $P_{\text{ЧР}}$ (рис. 2.3а). Ступінь агрегації/агломерації залежить від початкових характеристик наночастинок та їх взаємодії в дисперсійному середовищі. У процесі синтезу утворюються вторинні агрегати оксидних частинок, які у водному середовищі для серії композитів NiO/SiO_2 та $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ мають розміри 100–180 нм та 1,1–1,3 і 5,5 мкм, що значно перевищує розмір вихідних частинок SiO_2 , в той час як а допомогою РСА було встановлено, що Ni і Co у синтезованих композитах утворювали фази NiO та Co_3O_4 з розміром кристаліту 14–15 нм.

Слід відзначити, що незважаючи на те, що в отриманих нанокompозитах превалює кількість частинок розмірами менше 100 нм, сумарний об'єм цих частинок набагато поступається сумарному об'єму частинок більших розмірів. З рис 2.3 також видно тенденцію до зростання кількості більших за розміром частинок при збільшенні вмісту Co .

Дослідження електроповерхневих властивостей синтезованих нанокompозитів показало, що модифікація поверхні кремнезему M_xO_y не призводить до суттєвих змін рівня залежності ζ -потенціалу від рН. Зсув $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ і характер $\zeta(\text{pH})$ -кривої (рис. 2.4) визначаються фазою M_xO_y , і $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ зміщується до більш високих значень в ряду NiO ($\text{pH}_{\text{ІЕТ}} = 2,6$) < $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ($\text{pH}_{\text{ІЕТ}} = 3,1$) = Co_3O_4 ($\text{pH}_{\text{ІЕТ}} = 3,1$).

Фазовий склад композиційних частинок, характер та концентрація активних ділянок на їх поверхнях є ключовими факторами, які визначають їх електроповерхневі властивості, включаючи утворення подвійного електричного шару та дзета-потенціалу у водних середовищах. Активними центрами, що

формують заряд поверхні є поверхневі гідроксили різних типів. На рис 2.4 наведено криві $\zeta(\text{pH})$ -залежності водних дисперсій композитів $\text{Ni}_{10}/\text{SiO}_2$, $\text{Co}_{10}/\text{SiO}_2$ та $\text{Ni}_5/\text{Co}_5/\text{SiO}_2$ і немодифікованого кремнезему. Ізоелектрична точка ($\text{pH}_{\text{ИЕТ}}$) – дуже важливий параметр характеристики ПЕШ. Для вихідного кремнезему $\text{pH}_{\text{ИЕТ}} = 2$ [59, 110].

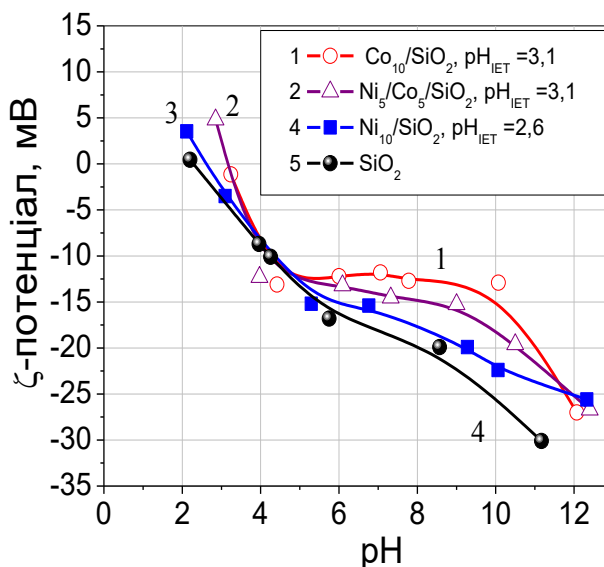


Рис. 2.4. $\zeta(\text{pH})$ -залежності водних дисперсій композитів $\text{Ni}_{10}/\text{SiO}_2$, $\text{Co}_{10}/\text{SiO}_2$ та $\text{Ni}_5/\text{Co}_5/\text{SiO}_2$ і немодифікованого кремнезему

Для композитів з вмістом нікелю і кобальту вплив вторинної фази на формування ПЕШ дуже помітний: в кислої області значення ζ -потенціалу позитивні, а це вказує на суттєві відмінності у кислотних властивостях M-OH і M-O(H)-Si , порівнюючи з Si-OH і реалізацію механізму приєднання протона за схемою (2.5). Для композиту $\text{Ni}_{10}/\text{SiO}_2$ $\text{pH}_{\text{ИЕТ}} = 2,6$; для композитів $\text{Co}_{10}/\text{SiO}_2$ та $\text{Ni}_5/\text{Co}_5/\text{SiO}_2$ $\text{pH}_{\text{ИЕТ}} = 3,1$.

Силанольні групи на поверхні кремнезему дисоціюють, утворюючи від'ємний заряд у водному середовищі при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ відповідно рівнянню (2.1). Наявність на поверхні частинок змішаних оксидів окрім M-OH ще й активних центрів типу M-O(H)-Si (де $\text{M} = \text{Ni}$ або Co) може підсилювати ступінь кислотності поверхні часток композитів порівняно з індивідуальними оксидами [210]. Реакції поверхневих груп змішаних оксидів, які формують заряд поверхні, відповідають рівнянням (2.2–2.4).

Збільшення абсолютного значення (модуля) ζ -потенціалу, $|\zeta|$, зі збільшенням рН спостерігається як для вихідного SiO_2 , так і для композитів (рис. 2.4), проте для композитів зміна ζ -потенціалу менша, ніж для вихідного SiO_2 , і значення $|\zeta|$ відповідають низько зарядженим поверхням. Це не робить внесок сил електростатичного відштовхування домінуючим фактором забезпечення агрегативної стійкості таких систем. Слід зазначити, що ζ -потенціал залежить від ряду факторів, серед яких дисперсність та форма частинок. При модифікації наночастинок кремнезему другим оксидом розмір частинок збільшується, а форма сильніше відрізняється від сферичної. Тому зниження абсолютної величини ζ -потенціалу композитів порівняно з SiO_2 може бути пов'язане як зі змінами як σ_0 , так і рухливості частинок внаслідок збільшення їх розміру та зміни форми.

Таким чином, дослідження електрокінетичних властивостей та розподілу частинок за розміром змішаних наноксидних композитів, отриманих шляхом термооксидації нітратів Ni і/або Co на поверхні нанокремнезему показали, що модифікування гостьовими оксидами приводить до збільшення гідродинамічного діаметру частинок в гідродисперсіях, зміщенню ізоелектричної точки і зміні залежності $\zeta(\text{pH})$. Беручи до уваги відносно високий вміст гостьових оксидів (10,25% мас. металів Ni і/або Co) в композитах і більшу питому густину оксидів кобальту і нікелю порівняно з кремнеземом, можна стверджувати, що застосування двостадійного методу синтезу з сольватно-стимульованим адсорбційним модифікуванням на першій стадії дозволяє отримати на поверхні носія (кремнезему) шар нанокристалів осаджених оксидів. В процесі синтезу формуються вторинні агрегати осаджених оксидних частинок, розміри яких в водному середовищі становлять 100-180 нм і 1,1-1,3 мкм, суттєво переважаючи розміри часток вихідного кремнезему. Дослідження електроповерхневих властивостей синтезованих наноконкомпозитів показало, що модифікування поверхні кремнезему M_xO_y не призводить до суттєвих змін рН-залежності ζ -потенціалу. Зсув ізоелектричної точки (pH_{IET}) і характер $\zeta(\text{pH})$ -кривих визначаються фазою M_xO_y , а

pH_{IET} підвищується в ряду Ni_xO_y ($pH_{IET}=2,6$) $< Ni_xO_y/Co_xO_y$ ($pH_{IET}=3,1$) $= Co_xO_y$ ($pH_{IET}=3,1$).

Слід відзначити, що ζ -потенціал залежить від комплексу факторів [110, 177, 181, 263], зокрема, від форми та розмірів дисперсних частинок. Внаслідок модифікації нанокремнезему гостьовими оксидами розміри дисперсних частинок збільшуються, зростає і ступінь відхилення їх форми від сферичної. Отже, зменшення абсолютних величин ζ -потенціалу композитів у порівнянні з вихідним кремнеземом обумовлюється комплексом причин, що включає як зміну поверхневих зарядів дисперсних частинок, так і збільшення їх розмірів і зміну морфології.

Збільшення розміру частинок композитів при нанесенні гостьового оксиду на SiO_2 підтверджено окрім ЛКС також методами СЕМ, та зменшенням питомої поверхні, визначеної за низькотемпературною адсорбцією аргону. Цим методом показано, що синтезовані композити зберігають велику питому поверхню, що практично не залежить від оксидного складу нанокompозитів і становить 244–255 м²/г, що проте дещо поступається питомій поверхні вихідного кремнезему. Розподіл гостьової фази по поверхні SiO_2 оцінено за ІЧ, РСА та ТЕМ даними і описано в *Розділі 1*.

2.2.3. Дослідження електроповерхневих властивостей CeO_2-ZrO_2/SiO_2 і TiO_2-ZrO_2/SiO_2 нанокompозитів на основі пірогенного SiO_2

Електрофоретичні дослідження проведено з застосуванням приладу Zetasizer 3000 (Malvern Instruments) і визначення густини поверхневого заряду потенціометричним титруванням проводилися згідно методикам, наведеним раніше. Для дослідження РЧР методом ЛКС використовувався Zetasizer 3000 (Malvern Instruments) і для приготування гідродисперсій використовувався ультразвуковий диспергатор (Sonicator Misonix Inc., потужність 500 Вт і частота 22 кГц), що і для електрофоретичних досліджень. Концентрація водних суспензій оксидів для дослідження РЧР становила 0,1 % мас. Такі показники РЧР, як

інтенсивність розсіяного світла (P_{CH1}), кількість частинок (P_{CHN}) і об'єм частинок (P_{CHV}) кремнезему і синтезованих нанокompatитів за даними ЛКС розраховувалися з використанням програмного забезпечення Malvern Instruments виходячи з припущення, що форма дисперсних часток приблизно сферична.

Рис. 2.5 відображає залежність від рН густини поверхневого заряду σ_0 і ζ -потенціалу для водних суспензій вихідного кремнезему і змішаних оксидів.

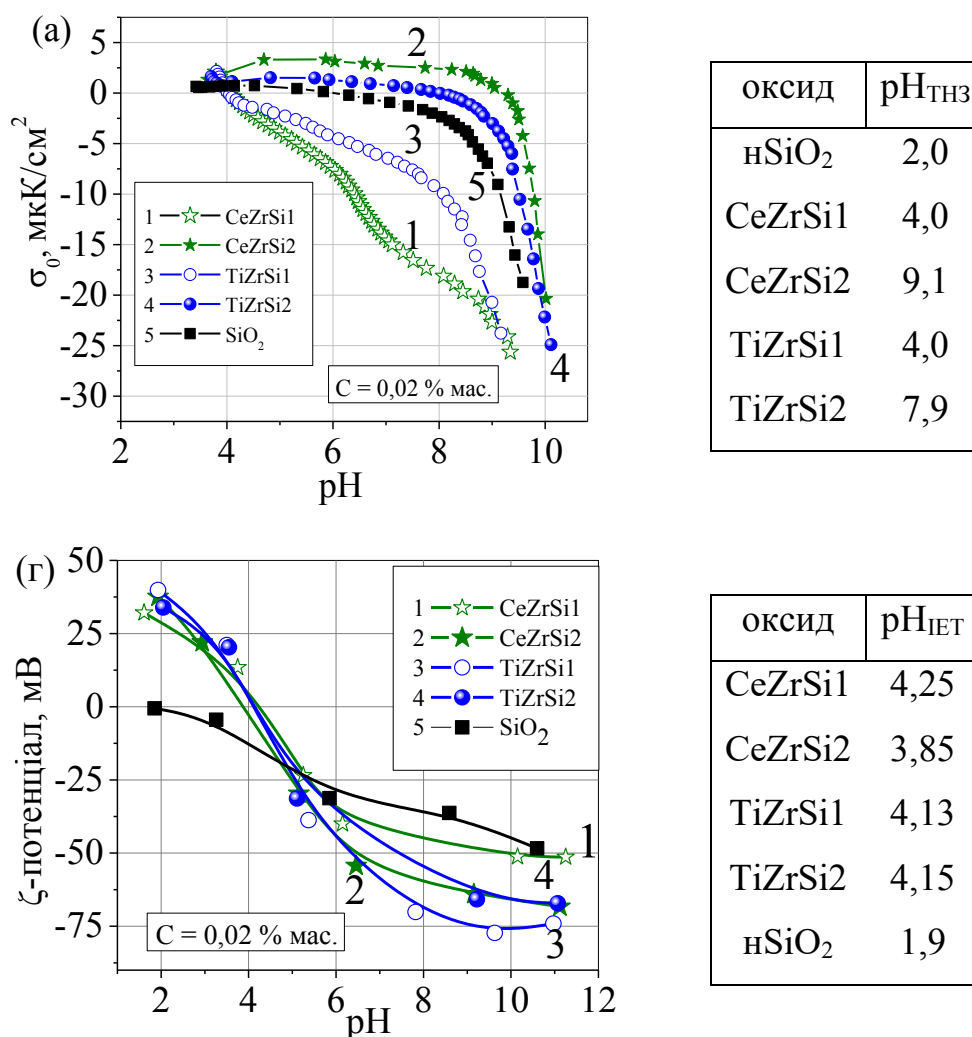


Рис. 2.5. Залежність від рН (а) густини поверхневого заряду і (б) ζ -потенціалу для CeO_2-ZrO_2/SiO_2 і TiO_2-ZrO_2/SiO_2 нанокompatитів

Такі параметри, як ізоелектрична точка (pH_{IET}) і точка нульового заряду (pH_{TNZ}) надзвичайно важливі для характеристики ПЕШ. Для кремнезему абсолютна величина від'ємних значень σ_0 незначно зростає по мірі зростання рН до 8,5 і демонструє швидке зростання при $pH > 8,5$. Однак, значення густини поверхневого

заряду зразків CeZrSi1 і TiZrSi1 більш негативні за $\sigma_0(\text{pH})$ SiO₂ майже у всьому діапазоні pH, а криві $\sigma_0(\text{pH})$ різких перегинів не демонструють. Поверхневий заряд частинок композитів серії TiO₂-ZrO₂/SiO₂ досліджуваних дисперсій має негативний знак, тому при збільшенні щільності розташування на поверхні дисперсних частинок від'ємно заряджених активних центрів густина поверхневого заряду σ_0 стає більш негативною, тобто формально відображається зниженням, що і спостерігається на рис. 2.5а для досліджуваних систем по мірі зростання значень pH. Криві ж залежності $\sigma_0(\text{pH})$ композитів CeZrSi2 і TiZrSi2 розташовані вище за $\sigma_0(\text{pH})$ SiO₂, а в області pH \approx 8,5 демонструють різкий перегин. Отже, залежності від pH густини поверхневого заряду композитів CeZrSi1 і TiZrSi1 демонструють різкі відмінності від поведінки зразків композитів CeZrSi2 і TiZrSi2 (рис. 2.5а). Це може свідчити про суттєву зміну властивостей активних центрів поверхні нанокompозитів при збільшенні вмісту в них CeO₂ і TiO₂.

ζ -потенціал всіх потрійних оксидів в області pH нижче 4 має відносно невеликі позитивні значення. Підвищення pH призводить до падіння цих значень, і при збільшенні pH вище 4 значення ζ -потенціалів стають все більш від'ємними, тобто відбувається перехід через ізoeлектричну точку (рис. 2.5б). Ізоелектричні точки змішаних (дво- або більше компонентних) систем, pH_{ІЕТ} можуть мати проміжні значення між значеннями pH_{ІЕТ} своїх складових – індивідуальних компонентів. Значення pH_{ІЕТ} індивідуального кремнезему близьке до 2, в той час, як для ZrO₂ pH_{ІЕТ} може варіювати в діапазоні pH від 4 до 11 залежно від методу синтезу (тобто, від структури поверхні). Для TiO₂ pH_{ІЕТ} варіює в межах 3,9–8,2; до того ж фаза анатазу проявляє більш кислі властивості, ніж фаза рутилу. Щодо CeO₂, то він з перелічених оксидів має найвищі основні властивості, і його pH_{ІЕТ} варіює від 6,7 to 8,6 [264]. Щодо всіх досліджуваних змішаних оксидів, то їх близькі до 4 значення pH_{ІЕТ} кореспондують з середніми значеннями між pH_{ІЕТ} SiO₂ і інших оксидів, які входять до складу композитів. Залежність від pH їх ζ -потенціалів характеризується більш стрімким нахилом кривих $\zeta(\text{pH})$ у порівнянні з вихідним кремнеземом, і більшими абсолютними величинами ζ -потенціалу. Слід також

відзначити, що значення $pH_{ТНЗ}$ і $pH_{ІЕТ}$ композитів з низьким вмістом CeO_2 і TiO_2 подібні між собою, в той час, як для композитів з великим вмістом CeO_2 і TiO_2 вони помітно різняться (рис. 2.5).

Для серії змішаних оксидних композитів складу CeO_2-ZrO_2/SiO_2 та TiO_2-ZrO_2/SiO_2 РЧР для всіх суспензій потрійних оксидів є бімодальним з двома характерними піками РЧР за кількістю та об'ємом частинок (рис. 2.6). Крім того, для композиту CeO_2-ZrO_2/SiO_2 характерні агрегати частинок розміром більше 1000 нм, тоді як розмір частинок агрегатів композитів TiO_2-ZrO_2/SiO_2 менший за розмір CeO_2-ZrO_2/SiO_2 . РЧР для зразка $TiZrSi1$ та початкового SiO_2 схожі, тоді як агрегати системи $TiZrSi2$ характеризуються розміром ~ 500 нм. Спостерігається тенденція до збільшення розміру частинок із збільшенням вмісту CeO_2 та TiO_2 у композитах [51, 92].

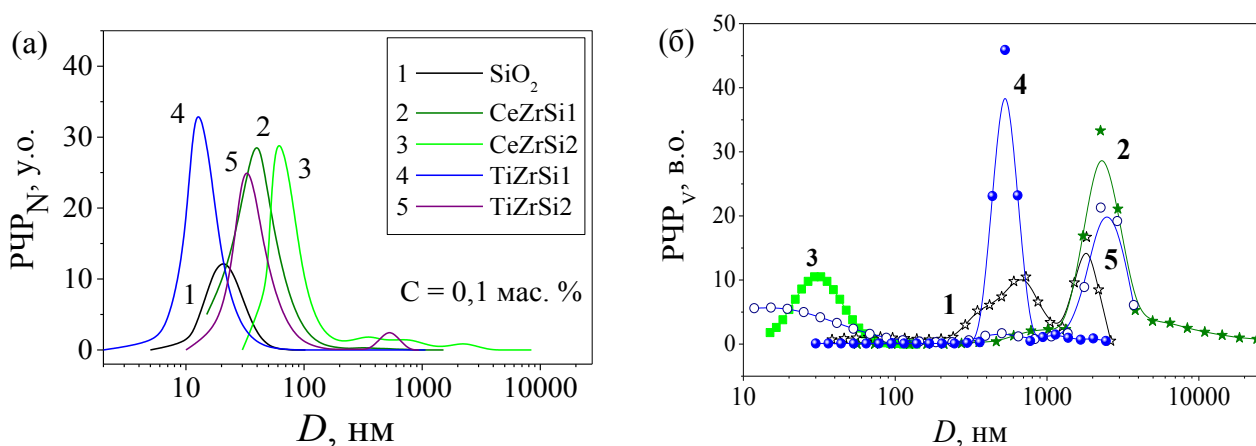


Рис. 2.6. Розподіл за розміром, відповідно (а) відносної кількості, і (б) відносного об'єму часток вихідного кремнезему і нанокompозитів з потрійними оксидами після ультразвукової обробки (3 хв.) водних дисперсій

Ступінь агрегації/агломерації оксидних наночастинок залежить від їх індивідуальних характеристик і взаємодії з дисперсійним середовищем [51]. Для вихідного кремнезему характерний моноmodalний РЧР з максимумом близько 21 нм (рис. 2.6а). Однак, РЧР суспензій всіх потрійних змішаних оксидів бімодальний з двома характеристичними піками як за кількістю часток (рис. 2.6а) так і за їх об'ємом (рис. 2.6б). Слід відмітити також, що в гідродисперсіях зразків CeO_2-ZrO_2/SiO_2 розміри агрегатів нанокompозитів перевищують 1000 нм (рис. 2.6,

крива 2), в той же час розміри агрегатів наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ суттєво менші, ніж спостерігаються для $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$. РЧР зразків TiZrSi1 і вихідного кремнезему схожі, тоді як в суспензіях TiZrSi2 агрегати характеризуються великими розмірами ~ 500 нм. Проявляється тенденція до збільшення розмірів часток при збільшенні вмісту в композитах CeO_2 і TiO_2 (рис. 2.6, криві 1-4).

Таким чином, досліджено вплив змін фазового складу потрійних осаджених наноккомпозитів складу $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ на параметри подвійного електричного шару, а саме залежності від рН густини поверхневого заряду та ζ -потенціалу, а також на такі структурні параметри гідродисперсій як розподіл частинок за розміром. У всіх випадках густина поверхневого заряду стає більш негативною із збільшенням рН. Форма залежності σ_0 від рН для систем CeZrSi2 та TiZrSi2 аналогічна формі кривої $\sigma_0(\text{pH})$ вихідного кремнезему. Залежності $\sigma(\text{pH})$ характеризуються малими позитивними значеннями поверхневого заряду при $\text{pH} < 8,5$ та негативними при $\text{pH} > 8,5$ у випадках зразків SiO_2 , CeZrSi2 та TiZrSi2 . Слід зазначити, що дзета-потенціал зменшується і стає негативним із збільшенням рН приблизно з $\text{pH} = 4$ для всіх потрійних оксидів. Ізоелектричні точки для вихідного кремнезему та наноккомпозитів дорівнюють приблизно $\text{pH} = 2$ та $\text{pH} = 4$ відповідно. Розподіл частинок за розміром для всіх потрійних оксидів у водних суспензіях є бімодальними з двома характерними піками РЧР, тоді як для вихідного пірогенного кремнезему РЧР мономодальний. Встановлені закономірності дозволяють проводити синтез наноксидних композитів з бажаною структурою та поверхневими властивостями, що є перспективним для гетерогенного каталізу та інших застосувань.

Таким чином, в *Розділі 2* було визначено:

1. Досліджено вплив основних факторів (складових розклинюючого тиску), які визначають міжчастинкову взаємодію та процеси структуроутворення в водних дисперсіях, а саме такі основні фактори агрегативної стабільності дисперсій, як електростатичний фактор (тобто формування поверхневого заряду та подвійного електричного шару на межі розділу фаз в залежності від природи поверхні

дисперсної фази), та формування гідратної оболонки навколо високодисперсних частинок в дисперсії. Визначено рН-залежності дзета-потенціалу, розподіл частинок за розміром, агрегативну стійкість, релаксаційні процеси молекул води в гідратних оболонках.

2. Проведено порівняльний аналіз результатів досліджень, здійснених за допомогою лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) і електрофорезу водних дисперсій індивідуальних наноксидів SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , бінарних X/SiO_2 , де X – оксиди металів, і потрійних $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ наноксидів для глибшого розуміння залежності структурних та інших характеристик дисперсій від особливостей первинних частинок, їх морфології, характеру поверхонь немодифікованих і модифікованих індивідуальних і змішаних оксидів, що змінюються в зв'язку з методом синтезу і зміною концентрації оксидних фаз або модифікаторів, концентрації оксидів в рідких середовищах.

3. Показано, що поверхня змішаних оксидів має більш кислі властивості ніж поверхня індивідуальних, що відображається в особливостях формування поверхневого заряду в водному середовищі при дисоціації поверхневих ОН-груп за рахунок присутності змішаних місткових M-O(H)-Si і негативних значеннях ζ -потенціалу у всьому діапазоні рН майже для всіх досліджуваних змішаних оксидів.

4. Факторами, що впливають на формування подвійного електричного шару та електрокінетичні властивості є значна нерівномірність поверхонь змішаних оксидів через особливості розподілу гостьової фази в матриці або на поверхні в залежності від концентрації гостьового оксиду і методу синтезу та полідисперсність, що особливо стосується змішаних наноксидів, отриманих осадженням другої фази на нанокремнеземі, а також пов'язана з структурною ієрархією частинок наноксиду, яка може зберігатися або змінюватися у водному середовищі в залежності від різної попередньої обробки вихідного нанокремнезему чи змішаних наноксидів X/SiO_2 або їх дисперсій.

5. Характер кривих $\sigma_0(\text{pH})$ більше залежить від поверхневої концентрації другого оксиду, в той час як характер $\zeta(\text{pH})$ залежить від комплексу факторів, до

яких відносяться як поверхнева концентрація другого оксиду, так і розмір частинок і їх морфологія, які обумовлюють електрофоретичну рухливість. Тому для часток різних поліоксидних нанокompatитів на основі кремнезему спостерігаються суттєві розбіжності у значеннях $pH_{ТНЗ}$ і $pH_{ІЕТ}$ і залежностях $\sigma_0(pH)$ та $\zeta(pH)$.

6. Для всіх досліджених потрійних оксидів ζ -потенціал зменшується і стає негативним із збільшенням pH до 4 з подальшим зростанням негативних значень нижче $pH_{ІЕТ}$ до -75 мВ. Змішані (дво- та більше компонентні) системи можуть демонструвати значення ізоелектричних точок, проміжні до значень, притаманних відповідним вихідним компонентам. Значення $pH_{ІЕТ}$ для вихідного діоксиду кремнію дорівнює 2, тоді як за літературними даними для ZrO_2 $pH_{ІЕТ}$ може змінюватися в діапазоні pH від 4 до 11 залежно від способу синтезу. Для TiO_2 $pH_{ІЕТ}$ коливається в районі 3,9 – 8,2 і, крім того, фаза анатазу є більш кислою, ніж рутилу. На відміну від них, SeO_2 проявляє лише лужні властивості, його $pH_{ІЕТ}$ коливається від 6,7 до 8,6. Для всіх досліджених змішаних оксидів $pH_{ІЕТ}$ близькі до 4, що відповідає середньому значенню між кремнеземом та іншими оксидами, що утворюють композити. Крім того, значення $pH_{ТНЗ}$ і $pH_{ІЕТ}$ є аналогічними для зразків з низьким вмістом SeO_2 і TiO_2 , але для зразків з високим вмістом SeO_2 та TiO_2 вони різняться.

РОЗДІЛ 3

СТАБІЛЬНІСТЬ ТА СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСІЙ НАНОКРЕМНЕЗЕМУ В ПРИСУТНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ, ПАР ТА ЕЛЕКТРОЛІТІВ

3.1. Вплив адсорбції водорозчинних неіоногенних полімерів на стабільність та колоїдні властивості дисперсій нанокремнезему

Поведінка полімерів на межі розподілу фаз розчин полімеру/тверда поверхня відіграє важливу роль у властивостях дисперсій у рідкому середовищі та у формуванні наповнених полімерних матеріалів [265-271]. Адсорбція полімерів призводить до змін у взаємодії покритих твердих частинок із сусідніми частинками та дисперсійним середовищем. Ці зміни залежать від типів компонентів та концентрацій, а також температури, рН та йонної сили дисперсійного середовища.

Стабілізація водних дисперсій полімерами широко використовується у фармацевції для приготування стійких фармацевтичних речовин, харчової промисловості, виробництва продуктів з колоїдною структурою тощо [265-269]. Важливим є і протилежний процес флокуляції в подібних системах. Застосовується для очищення рідин від твердих частинок та інших процесів [270-273]. Механізм стабілізації або флокуляції колоїдних частинок полімерами дуже складний і залежить від багатьох факторів, включаючи природу та концентрацію полімерів та концентрацію твердих речовин [274-276]. Залежно від співвідношення параметрів (незрозуміло, що означає співвідношення параметрів), дисперсні системи можуть бути стабілізовані або флокульовані полімерами. Тому вивчення впливу природи та концентрації полімерів на стійкість та структурно-механічні властивості дисперсій є важливим завданням з практичної точки зору. Крім того, розуміння процесів формування структури, що відбуваються в складних колоїдних системах у присутності різних полімерів, дозволяє глибше зрозуміти явища.

Стабілізуючий або флокулюючий вплив полімерів в колоїдних системах безпосередньо пов'язаний з адсорбцією полімеру на частинках та структурними

особливостями сформованих адсорбційних шарів. З термодинамічної точки зору, сильніші взаємодії полімерних сегментів з активними поверхневими ділянками твердих частинок, ніж із сусідніми молекулами, є основними рушійними силами адсорбції полімеру. Висока молекулярна маса макромолекул та гнучкість полімерних ланцюгів, що утворюють петлі та поїзди, призводять лише до часткового зв'язку полімерних функціональних можливостей з поверхнею адсорбенту. Конформаційні обмеження, накладені поверхнею агрегованих наночастинок (а також вузькі порожнечі між наночастинками в заповнювачах) та різні нелінійні конформації ланцюгів високомолекулярних речовин у розчині призводять до склеювання лише відносно невеликої частини сегментів. Ця структурна особливість системи полімер/наночастинки підходить для утворення полімерних містків між твердими наночастинками [278]. З іншого боку, можлива стерична стабілізація системи за рахунок проникнення наночастинок в об'ємний полімер або утворення адсорбційного шару полімеру на частинках [265-269]. Отже, метою цієї роботи було вивчити вплив трьох типів неіонних полярних полімерів, адсорбованих на нанокремнеземі, на властивості водних систем.

В якості модельного нанокремнезему використовували пірогенний кремнезем марки А-300 (пілотна установка Інституту хімії поверхні ім. Чуйка, м. Калуш, Україна, питома поверхня $S_{\text{БЕТ}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$).

Водні дисперсії нанокремнезему були підготовлені для дослідження реології та стабільності з використанням дистильованої води. Концентрація кремнезему була постійною (5 % мас.). Після додавання кремнезему до дистильованої води дисперсії обробляли ультразвуком протягом 3 хв. з використанням ультразвукового диспергатора UZDN-A (SELMI, Україна, 50-70 Вт, частота 22 кГц). Потім до дисперсії додавали розраховану кількість розчину полімеру (концентрація 5 % мас.), щоб підготувати системи при різних співвідношеннях полімеру та нанокремнезему. Реологічні вимірювання проводили через добу (для досягнення рівноважного стану) після приготування дисперсій.

Полі (етиленоксид) (ПЕО) з молекулярною масою (M_w) 6, 12 та 100 кДа, полі (вініловий спирт) (ПВС) при $M_w = 43, 60$ та 72 кДа та полі (вінілпіролідон) (ПВП) при $M_w = 12, 25$ і 55 кДа були обрані як водорозчинні неіонні полярні полімери.

Дослідження адсорбції проводили в рівноважних умовах при кімнатній температурі. До 0,1 мас. % дисперсії нанокремнезему додавали розраховану кількість розчину полімеру (5 мас. %) і перемішували магнітною мішалкою протягом 15 хвилин. Надалі гідродисперсії були витримані для встановлення балансу протягом однієї доби. Потім дисперсії центрифугували, і концентрацію полімеру в розчині визначали за допомогою інтерферометра. Величину адсорбції полімеру на поверхні кремнезему розраховували за різницею концентрацій полімеру в розчинах до та після контакту з адсорбентом.

Зміни вільної енергії Гіббса (ΔG) при адсорбції полімеру на твердій поверхні з розчину обчислювали за ізотермою адсорбції за допомогою рівняння Ленгмюра

$$\Theta = \frac{bC}{1 + bC}, \quad (3.1)$$

де $b = \gamma_L e^{-\frac{\Delta G}{R_g T}}$ та γ_L є константою, використовуючи мінімізацію функціональних розбіжностей для експериментальних даних та теоретичної кривої.

Реологічні властивості дисперсій вивчали за допомогою ротаційного віскозиметра Rheotest 2.1 (система циліндрів S/N) зі швидкістю зсуву від 9 до $1312,2 \text{ c}^{-1}$. Для визначення тиксотропних властивостей дисперсій проводили реологічні вимірювання із поступовим збільшенням швидкості зсуву та експозицією при максимальній швидкості зсуву (1312 c^{-1}) до постійної в'язкості і, нарешті, поетапним зменшенням швидкості зсуву. Результати представлені у вигляді 2D та 3D-графіків залежності ефективної в'язкості від швидкості зсуву в часі. Це дозволяє описати руйнування та відновлення дисперсійної структури під час вимірювань. Для порівняння різних дисперсій була обрана в'язкість при максимальній швидкості зсуву (тобто ефективна в'язкість дисперсії з найбільш зруйнованою структурою).

Дослідження стабільності проводили за допомогою TurbiscanLabExpert із пристроєм TLab Cooler. Цей апарат має діод електролюмінесценції, який випромінює колімірований промінь світла ($\lambda = 880$ нм), що проходить через дисперсії. Методику досліджень було описано в Розділі 1.

3.1.1. Адсорбція водорозчинних неіоногенних полімерів на SiO₂

Загалом адсорбція полімерів на твердій поверхні з водного розчину визначається взаємодіями полімер - тверда поверхня, полімер - розчинник, розчинник - тверда поверхня та полімер - полімер. Взаємодія полімер - розчинник визначає конформацію полімеру в розчині та впливає на конформацію полімеру в адсорбційному шарі.

Досліджувані полімери можуть адсорбуватися на поверхні кремнезему за допомогою водневих зв'язків між полярними функціональними групами полімеру (такими як С-ОН, С-О-С, С=О) та поверхневими силанолами [281-283]. Ізотерми адсорбції ПВС, ПЕО та ПВП можна віднести до типу Ленгмюра (рис. 3.1). Збільшення молекулярної маси призводить до збільшення адсорбції. Адсорбція та структура адсорбційного шару залежать від молекулярної маси полімерів [265-267, 284]. Залежність адсорбції від молекулярної маси полімерів для сорбентів, що складаються з непористих наночастинок, можна описати простим рівнянням [284].

$$A_{\max} = K \cdot M_w^\alpha \quad (3.2)$$

де A_{\max} – максимальна адсорбція, M_w – молекулярна маса, K та α – константи.

Рівняння (3.2) може бути використано для оцінки особливостей конформації адсорбованих полімерних ланцюгів на твердій поверхні. Якщо α близька до 0, полімер адсорбується на поверхні плоским способом, і максимальна адсорбція не залежить від молекулярної маси полімеру. Якщо α близько 1, полімер адсорбується одним хвостом, і, відповідно, максимальна адсорбція лінійно залежить від молекулярної маси полімеру. Усі проміжні випадки можна розглядати як адсорбцію полімеру з утворенням петель і хвостів різного розміру, які можна описати через значення α . Значення максимальної адсорбції полімерів можна визначити за ізотермами адсорбції (рис. 3.1).

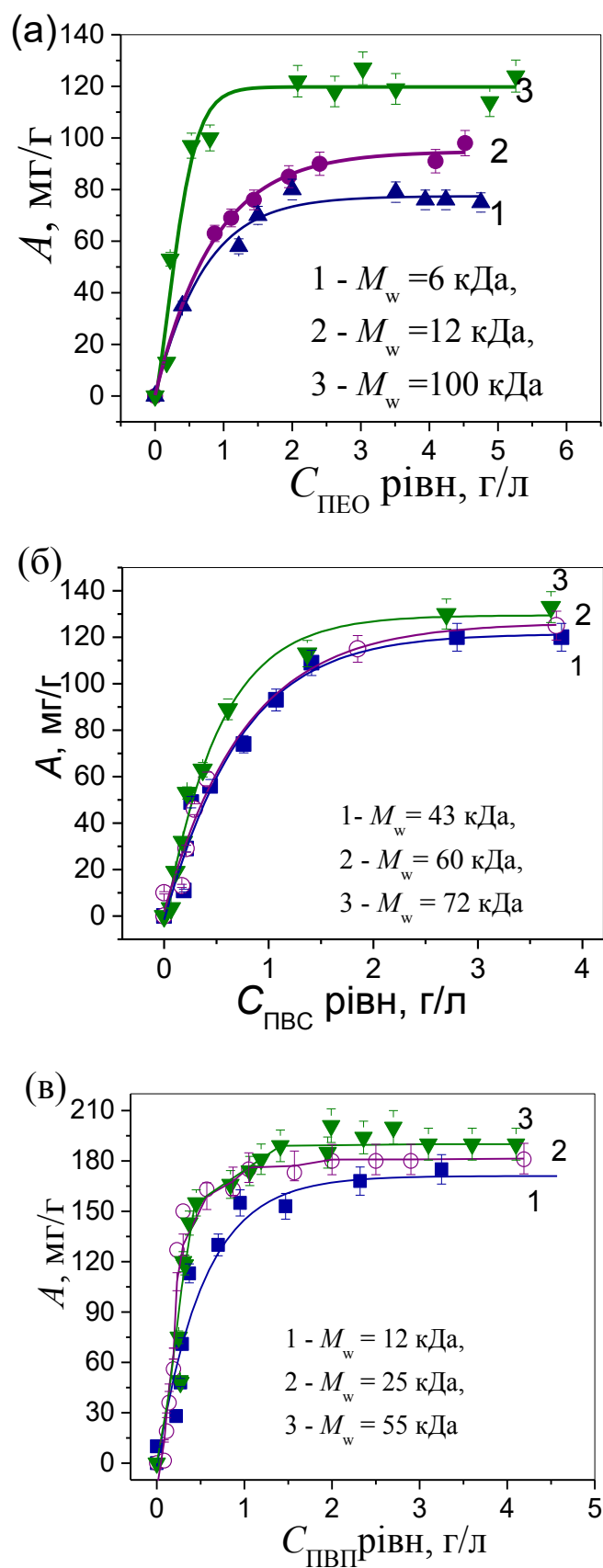


Рис. 3.1. Ізотерми адсорбції на поверхні nSiO_2 : (а) ПЕО; (б) ПВС; (в) ПВП різних молекулярних мас

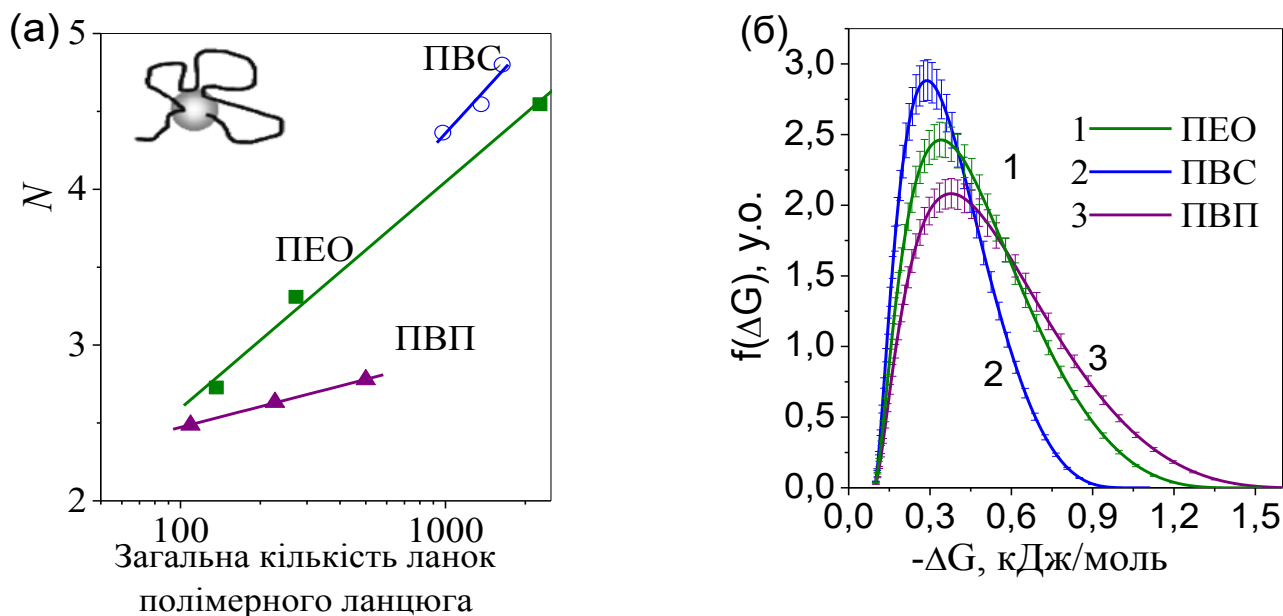


Рис. 3.2. (а) Залежність кількості ланок полімера в адсорбованому моношарі (N) на одну Si-OH групу, від загальної кількості ланок у полімерному ланцюзі (б) та функція розподілу поверхневої енергії (ΔG) при адсорбції полімерів

Збільшення адсорбції зі збільшенням молекулярної маси спостерігається для всіх полімерів (рис. 3.2 а). Це свідчить про те, що адсорбція ПЕО, ПВС та ПВП протікає з утворенням петель і хвостів (моделі [284]). Зміни вільної енергії Гіббса (рис. 3.2б) при адсорбції полімеру відносно незначні через кілька факторів, таких як (i) велика енергія розчинення, пов'язана з витісненими молекулами води, пов'язаними як з поверхнею кремнезему, так і з фрагментами макромолекул, що контактують з поверхнею; (ii) сильні полімер-полімерні взаємодії (максимальні для ПВС серед досліджуваних полімерів завдяки водневим зв'язкам між групами СОН), які змінюються при адсорбції; (iii) конформаційні зміни полімерів; та (iv) зміни у взаємодії частинок-частинок. Усі ці фактори можуть зменшити зміни вільної енергії Гіббса при адсорбції полімеру. Довжина хвостів збільшується із збільшенням молекулярної маси полімеру. Це можна охарактеризувати коефіцієнтами в рівнянні (3.2) розраховано для кожного полімеру (табл. 3.1).

Визначальним фактором для адсорбції є кількість функціональних груп, здатних взаємодіяти з поверхнею, пропорційна довжині ланцюга. На рис. 3.2.а показано залежність кількості одиниць полімерного ланцюга (N) на поверхню

силанолу від загальної кількості одиниць у полімерному ланцюзі. Таким чином, всі досліджувані полімери адсорбуються з утворенням петель і хвостів. ПВС утворює найдовші хвости, а ПВП сорбується найбільш пласко.

Таблиця 3.1.

Максимальна адсорбція полімерів на поверхні кремнезему та коефіцієнти K та α з рівняння (3.2) для полімерів різних M_w

	ПВС			ПВП			ПЕО		
M_w , кДа	3	60	72	12	25	55	6	12	100
A_{\max} , мг/г	120	125	132	171	181	191	80	91	124
A_{\max} , мг/м ²	0,5	0,52	0,55	0,71	0,75	0,80	0,3	0,38	0,52
K	17,8			85,4			17,4		
α	0,18			0,07			0,17		

При $\alpha = 0$ полімер адсорбується вздовж поверхні, $\alpha = 1$ вказує на адсорбцію хвостами, петлі утворюються при $0 < \alpha < 1$.

3.1.2. Вплив водорозчинних полімерів на реологічні властивості гідродисперсій SiO_2

Адсорбція полімерів змінює взаємодію між частинками і впливає на формування дисперсійних структур. В'язкість дисперсії залежить від в'язкості дисперсійного середовища, концентрації твердих частинок, розмірів частинок та їх агрегації, а також взаємодії між частинками та макромолекулами. Міжчастинкові та міжмолекулярні взаємодії визначають структуру дисперсії і, отже, її реологічні властивості.

На рис. 3.3 показані реологічні криві для водної дисперсії нанокремнезему (5 мас.%), Приготовані без ультразвукової обробки (рис. 3.3, крива 1) та оброблені ультразвуком (рис. 3.3, крива 2). Залежність ефективної в'язкості 5 мас. % гідродисперсії кремнезему, приготовленої без ультразвукової обробки на швидкість зсуву (рис. 3.3, крива 1), показує, що вона зменшується із збільшенням швидкості зсуву. Це зниження характерне для структурованих (неньютонівських) рідин. Воно

відбувається через наявність початкової структури, яка руйнується під впливом механічних навантажень під час вимірювання в'язкості.

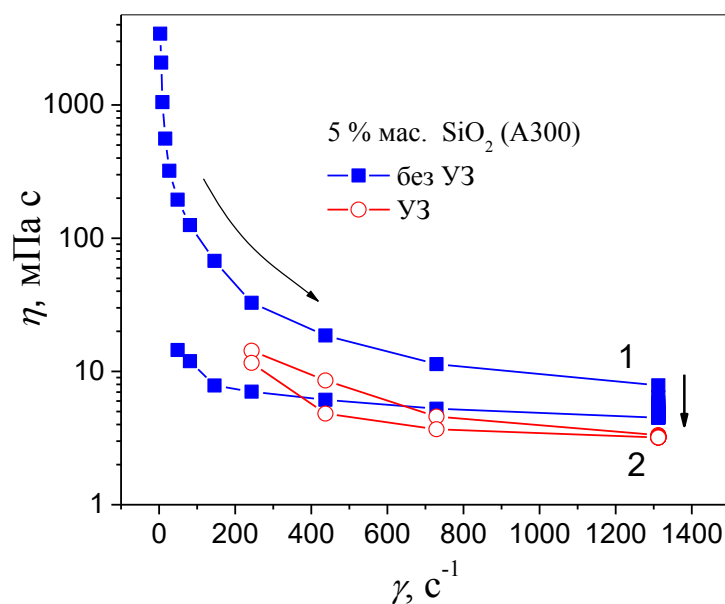


Рис. 3.3. Залежності ефективного в'язкого коефіцієнта (η) від швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) для гідродисперсій кремнезему, приготуваних перемішуванням (крива 1) та ультразвуковою обробкою (крива 2)

Процеси, що відбуваються під час вимірювання в'язкості за допомогою ротацийного віскозиметра, характеризуються динамічною рівновагою між процесами руйнування міжчастинкових зв'язків під напругою зсуву та їх відновленням або утворенням нових. При зворотному зменшенні швидкості зсуву ефективна в'язкість системи зростає за рахунок часткового відновлення зруйнованих міжчастинкових зв'язків. Така реологічна поведінка, яка характеризується зменшенням в'язкості внаслідок руйнування зв'язків та зворотним збільшенням в'язкості за рахунок відновлення міжчастинкових зв'язків, є тиксотропною [286].

Як правило, якщо швидкість відновлення міжчастинкових зв'язків менша за швидкість їх руйнування, то на реограмах спостерігається петля гістерезису. Її форма може бути характерною для руйнування та відновлення структури залежно від швидкості зсуву (рис. 3.3, крива 1).

Ультразвукова обробка дисперсії призводить як до руйнування міжчастинкових зв'язків, так і до помітного зменшення в'язкості (рис. 3.3, крива 2). Через 24 год після ультразвукової обробки дисперсія вихідного кремнезему поводитья як вільно дисперсна система, тобто залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву незначна, і в'язкість не зменшується при постійній швидкості зсуву.

Додавання полімеру до дисперсії кремнезему, попередньо обробленої ультразвуком, призводить до значних змін в'язкості та реологічної поведінки. Додавання будь-якої кількості полімеру призводить до збільшення ефективної в'язкості за рахунок утворення певних надструктур.

На рис.3.4 показана залежність ефективної в'язкості при максимальній швидкості зсуву 1312 c^{-1} (з максимально зруйнованими структурами) від концентрації полімеру. Залежності ефективної в'язкості при $\gamma = 1312 \text{ c}^{-1}$ від вмісту полімеру мають екстремальні значення для всіх систем. Максимуми спостерігаються при низькому вмісті полімеру. Для визначення особливостей такої поведінки необхідно знати кількість полімеру, адсорбованого на поверхні кремнезему, і кількість полімеру залишалася в розчині. З порівняння реологічних даних з ізотермами адсорбції видно, що початкове збільшення в'язкості спостерігається, якщо полімер повністю адсорбований. Кількість адсорбованого на поверхні кремнезему полімеру, що відповідає максимальній в'язкості, становить 80 мг/г SiO_2 (при початковій концентрації полімеру 4 г/л), для ПВА - $0,5 \cdot A_{\text{max}}$, а для ПЕО - $0,7 \cdot A_{\text{max}}$ і $2,5 \text{ г / л}$ (ПВП при $0,3 \cdot A_{\text{max}}$). Збільшення в'язкості гідродисперсій кремнезему в присутності полімеру можна пояснити утворенням полімерних містків між сусідніми наночастинками з утворенням об'ємних агрегатів (що відповідає першому стану при формуванні структури до максимальної в'язкості) [278]. Якщо поверхня кремнезему повністю покрита полімером, кількість міжчастинкових (міжагрегатних) містків сильно зменшується, і система залишається (або стає шляхом повторного диспергування) вільно диспергованою.

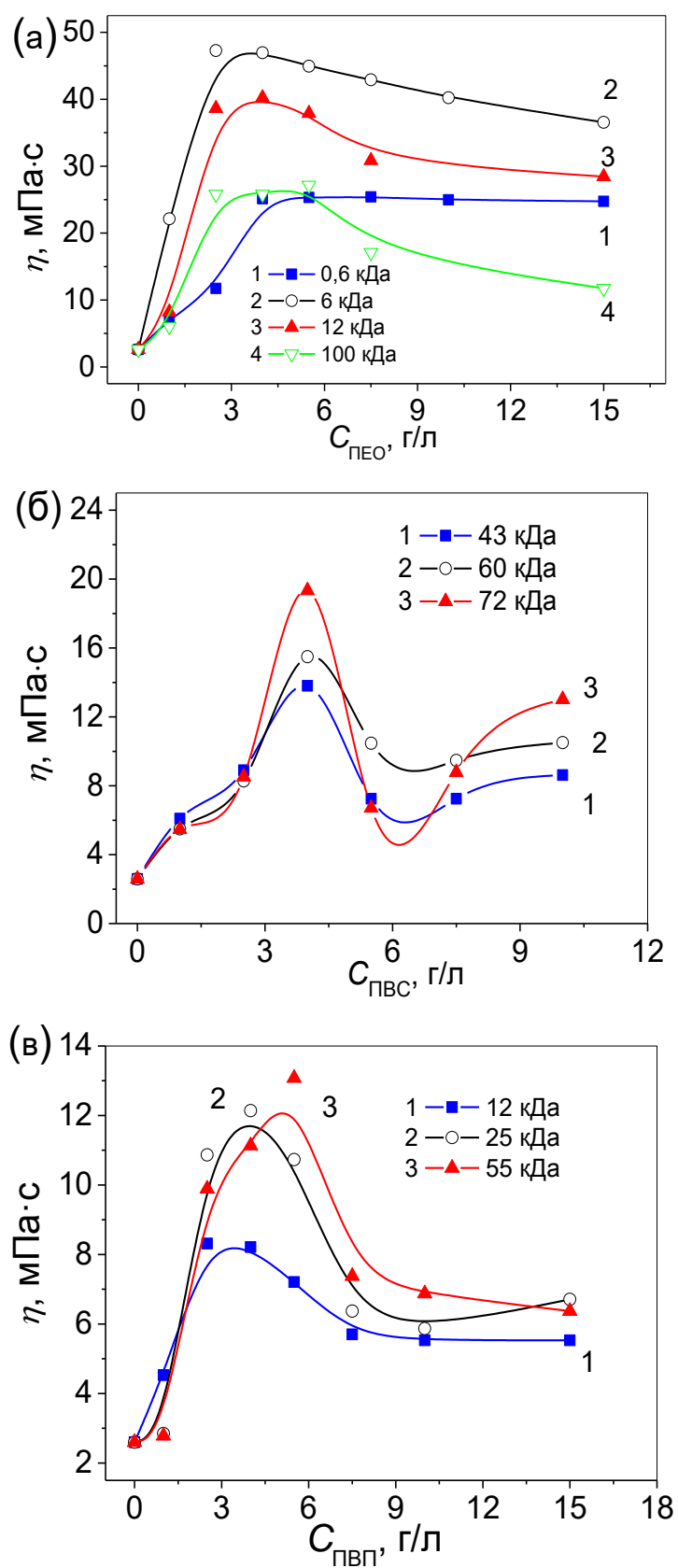


Рис. 3.4. Залежність η дисперсій SiO_2 (5 % мас.) від $C_{\text{п}}$: (а) ПЕО, (б) ПВС, (в) ПВП з різними M_w при $\gamma=1312 \text{ с}^{-1}$

Ця умова призводить до друга ступеню системи, коли відбувається зменшення ефективної в'язкості зі збільшенням концентрації полімеру. Полімерні ланцюги не повністю зв'язані з поверхнею кремнезему, і значна частина їх залишається в розчині. Третій стан, коли досягається максимальна адсорбція, а надлишок полімеру залишається в розчині в незв'язаному стані, може характеризуватися збільшенням в'язкості всієї дисперсної системи за рахунок збільшення в'язкості дисперсійного середовища із збільшенням концентрації полімеру. Таким чином, в'язкість дисперсій кремнезему зростає із збільшенням концентрацій ПВС, що має досить велику молекулярну масу (а також сильні взаємодії полімер-полімер) і в'язкість водного розчину (рис. 3.4б, крива 2). Для дисперсії кремнезему у присутності ПЕО та ПВП ($M_w = 55$ кДа та 12 кДа відповідно) такого збільшення в'язкості не спостерігається (рис. 3.4а, в, криві 1 та 3). Це можливо завдяки відмінностям у поведінці цих полімерів у розчині та під час формування адсорбційних шарів, а також відсутності водневого зв'язку в макромолекулах ПЕО та ПВП як такі, на відміну від ПВС.

Значення згаданої ефективної в'язкості відповідають рівноважній в'язкості, коли швидкості руйнування та відновлення міжчастинкових зв'язків рівні. Згідно з [286], зменшення в'язкості при постійній швидкості зсуву відповідає тиксотропній поведінці системи, коли рівновага зміщується при механічному навантаженні в бік руйнування міжчастинкових зв'язків. Збільшення в'язкості при постійній швидкості зсуву відповідає реопектичній поведінці системи, коли рівновага зміщується при механічних навантаженнях у бік утворення нових міжчастинкових зв'язків. Реопектична поведінка зустрічається рідше, ніж тиксотропна, і вона сильно залежить від особливостей міжчастинкової взаємодії. Гідродисперсія нанокремнезему характеризується тиксотропною поведінкою (рис. 3.3, крива 1 та [287]), але в присутності полімерів реологічні властивості можуть змінюватися на реопектичні.

Залежності швидкості зсуву в'язкості та залежності швидкості зсуву $3D$ від в'язкості та часу дисперсій кремнезему у присутності ПВС та ПВП показані на рис. 3.5. Дисперсії кремнезему у присутності ПВС демонструють типову тиксотропну

поведінку. Руйнування дисперсійної структури відбувається із збільшенням швидкості зсуву (рис. 3.5а).

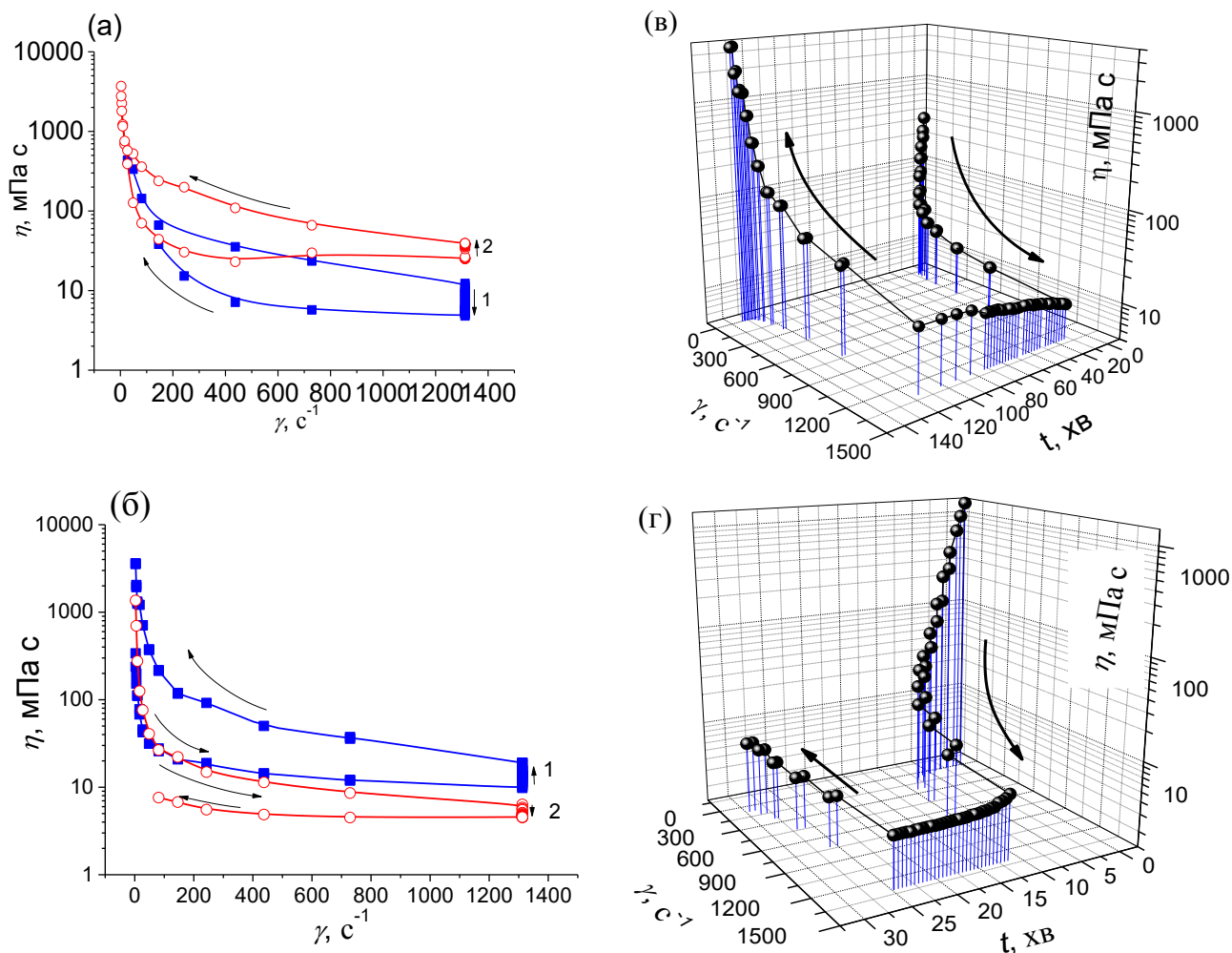


Рис. 3.5. (а, б) Залежність ефективної в'язкості (η) від швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) для гідродисперсій SiO_2 у присутності ПВС ($M_w = 43$ кДа, $C_{ПВС} = 4$ г/л) (а - крива 1), ПЕО (100 кДа, $C_{ПЕО} = 4$ г/л) (а - крива 2) та ПВП 55 кДа (б) з $C_{ПВП} = 4$ г/л (б - крива 1) та $C_{ПВП} = 15$ г/л (б - крива 2) та (в,г) тривимірні реологічні криві для гідродисперсій кремнезему, приготованих ультразвуковою обробкою у присутності ПВП 55 кДа з $C_{ПВП} = 4$ г/л (в) та з $C_{ПВП} = 15$ г/л (г)

Моніторинг системи при постійній швидкості зсуву в порівнянні з часом, а потім при зменшенні швидкості зсуву показує часткове відновлення структури. Така реологічна поведінка спостерігається при різних концентраціях і молекулярних масах ПВС.

Реологічна поведінка дисперсії кремнезему у присутності ПВП або ПЕО залежить від концентрації полімеру. Для дисперсії при 4 г/л ПВП спостерігається значне збільшення ефективної в'язкості при витримці системи при постійній швидкості зсуву. Значення в'язкості значно зменшуються при зворотному зменшенні швидкості зсуву перевищують початкові (рис. 3.5г).

Ця система демонструє явні реопектичні властивості, які можна віднести до утворення додаткових місткових зв'язків між частинками кремнезему внаслідок механічного навантаження на дисперсію. Така ж реопектична поведінка характерна для гідродисперсій кремнезему з ПЕО (рис. 3.5б). Гідродисперсії кремнезему у присутності ПВС демонструють типову тиксотропну поведінку. Руйнування дисперсійної структури відбувається із збільшенням швидкості зсуву (рис. 3.5а). Моніторинг системи при постійній швидкості зсуву в часі, а потім при зменшенні швидкості зсуву показує часткове відновлення структури. Така реологічна поведінка спостерігається при різних концентраціях і молекулярних масах ПВС.

Реологічна поведінка дисперсії кремнезему у присутності ПВП або ПЕО залежить від концентрації полімеру. Для дисперсії при $C_{\text{ПВП}} = 4$ г/л спостерігається значне збільшення ефективної в'язкості при впливі системи при постійній швидкості зсуву. Значення в'язкості, що значно зменшуються при вимірюванні в режимі зворотного зменшення швидкості зсуву, перевищують початкові (рис. 3.5в). Ця система демонструє явні реопектичні властивості, які можна віднести до утворення додаткових мостикових зв'язків між частинками кремнезему внаслідок механічного навантаження на дисперсію. Така ж реопектична поведінка характерна для гідродисперсій кремнезему з ПЕО (рис. 3.5б). Зі збільшенням концентрації ПВП до 15 г/л система знову стає тиксотропною, оскільки вся поверхня кремнезему покрита полімером. Таким чином, немає місця утворенню нових місткових зв'язків (рис. 3.5г). Для гідродисперсій нанокремнезему з ПЕО також спостерігається залежність в'язкості від концентрації. Однак ці системи характеризуються реопектичною поведінкою при високій концентрації полімеру (більшій, ніж покриття моношару), що вказує на відмінності у формуванні структури (рис. 3.6).

Можливо, така поведінка зумовлена різницею у взаємодії між наночастинками кремнезему, покритими ПВП та РЕО, що мають різні полярні функціональні можливості. Гідродисперсії кремнезему з ПЕО характеризуються найвищою в'язкістю та проявом реоексії майже для всіх досліджуваних концентрацій полімеру. Реоектична поведінка може бути пов'язана з потоком з орієнтаційним механізмом, що є загальною характеристикою розчинів полімерів, та утворенням додаткових місткових зв'язків між наночастинками в динамічних умовах.

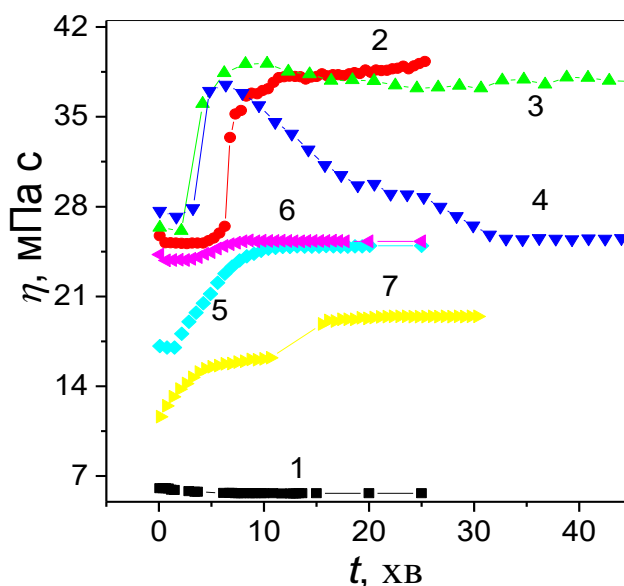


Рис. 3.6. Залежність ефективної в'язкості (η) від часу при постійній швидкості зсуву ($\dot{\gamma}=1312 \text{ c}^{-1}$) для гідродисперсій SiO_2 у присутності ПЕО ($M_w = 100$ кДа) при різних концентраціях полімеру: 20 мг/г (крива 1), 50 мг/г (2), 80 мг/г (3), 110 мг/г (4), 150 мг/г (5), 200 мг/г (6), 300 мг/г (7)

Таким чином, на основі реологічних досліджень можна детально проаналізувати механізм формування структури у водних дисперсіях пірогенного кремнезему у присутності неіонних полярних полімерів (рис. 3.7). При низьких концентраціях полімеру довгі лінійні макромолекули утворюють містки між наночастинками кремнезему, які можуть належати до сусідніх агрегатів. Кожна макромолекула може взаємодіяти з кількома наночастинками, що сприяє різкому збільшенню в'язкості.

Цей ефект може залежати від природи полімеру (будови та конформації макромолекул у розчині, молекулярної маси, природи функціональних можливостей полімеру тощо). Максимальне утворення містків (що відповідає максимальній в'язкості) спостерігається при початкових концентраціях полімеру, що забезпечує до 50-70% адсорбції моношару полімеру. Подальше збільшення концентрації полімеру призводить до утворення більш щільного адсорбційного шару на частинках кремнезему (агрегатів), що запобігає утворенню полімерних містків між сусідніми частинками або окремими агрегатами. Тому в'язкість зменшується. Ці процеси формування структури визначають реологічні параметри дисперсій, їх агрегативну та седиментаційну стійкість.

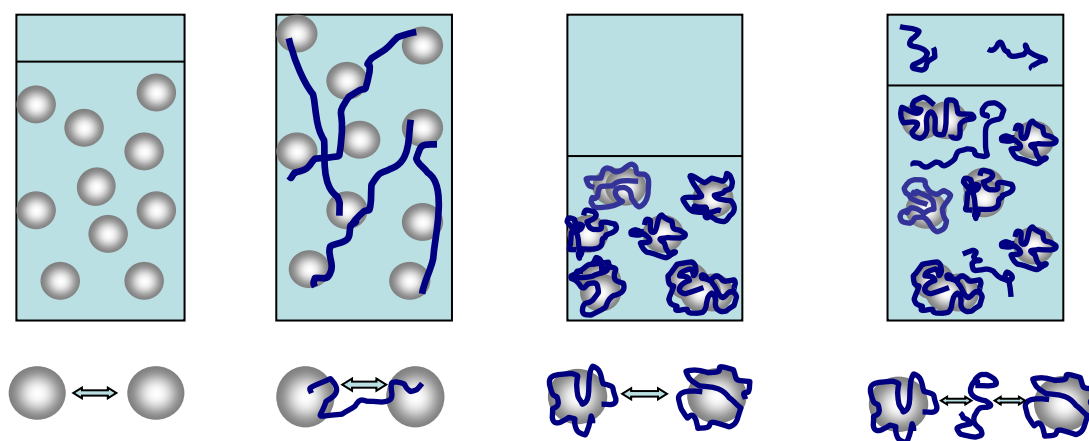


Рис. 3.7. Схема взаємодії між макромолекулами полімерів та оксидними частинками полімерів у водних дисперсіях з різним вмістом полімеру

3.1.3. Агрегативна та седиментаційна стійкість гідродисперсій SiO_2 в присутності водорозчинних неіоногенних полімерів

Турбідиметричні дані для дисперсій кремнезему при концентрації 1 та 5 мас. % (рис.3.8) показують, що значення пропускання є досить великими, більше 60%, що вказує на малі розміри частинок кремнезему (агрегатів первинних наночастинок). Однак індекс TSI (табл. 3.2) свідчить про те, що розмір частинок змінюється з часом, тобто агрегація відбувається, однак седиментаційного розшарування не спостерігається (табл. 3.2). Агрегативна та седиментаційна стабільність відповідає найбільш стабільним системам при TSI , близькій до 0, а при TSI , близькій до 100, системи є мінімально стабільними. Таким чином, 5 і 1 мас. %

дисперсії кремнезему є відносно стабільними системами. Для поліпшення стійкості або флокуляції в дисперсії SiO_2 можна додавати водорозчинні полімери.

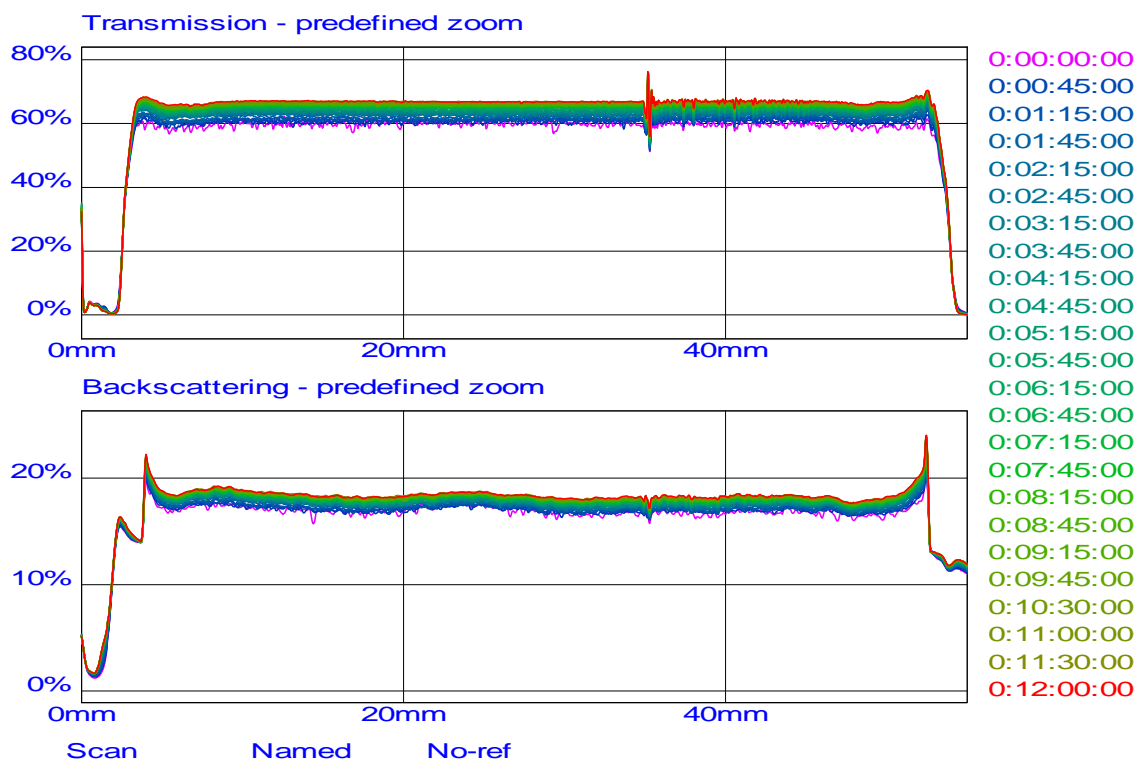


Рис. 3.8. Пропускання (Transmission) та розсіяння (backscattering) світла для вихідної 5 % мас. дисперсії SiO_2 без полімеру

Таблиця 3.2

Залежність TSI від часу після приготування гідродисперсій $n\text{SiO}_2$ обробкою ультразвуком (3 хв)

Час, год	0,17	1	5	10	12	22
TSI для 1 % SiO_2	0,2	1,5	4,5	6,4	7,0	8,0
TSI для 5 % SiO_2	0,5	2,3	4,3	5,3	5,7	6,5

Як зазначено вище, в залежності від природи, концентрації, довжини полімерних ланцюгів, полімери можуть діяти як стабілізатори або флокулянти. На підставі вищезазначених реологічних досліджень полімери здатні утворювати містки між частинками SiO_2 при низькій концентрації дисперсії, коли поверхня кремнезему не повністю покрита полімером. Отже, для стабілізації дисперсії

концентрація полімеру повинна бути рівною або більшою, ніж концентрація, що забезпечує адсорбційний моношар. Якщо полімери мають лише один тип активних функціональних можливостей (наприклад, групи $C=O$ у ПВП (атоми N у бічних кільцях ПВП досить пасивні в адсорбції) і $C-O-C$ у ПЕО), полімер-полімерні взаємодії набагато слабкіші, ніж взаємодії поверхні полімер-кремнезем та полімер-вода, спричинені утворенням міцних водневих зв'язків $SiO-H\cdots O=C<$ чи $SiO-H\cdots O(CH_2)_2<$. Інший випадок - ПВС, оскільки він має $C-O-H$, який може утворювати міцні водневі зв'язки як для молекул полімер-полімер, так і для полімер-кремнезем або молекул полімер-вода. Отже, існує інший містковий механізм для стабілізації дисперсій, коли полімери та дисперсні частинки утворюють суцільну гелеподібну структуру, яка стабільно не осідає седиментаційно через втрату рухливості.

Для дослідження колоїдної стабільності вибирали 1, 3 та 5 мас. % концентрації кремнезему та концентрації полімеру були обрані на основі даних про адсорбцію, близькі до і вище, ніж забезпечують моношарове покриття поверхні. У табл. 3.3 наведено TSI для 5 мас. % дисперсії кремнезему з ПЕО різних M_w при початкових концентраціях 4 і 6,5 г/л. Адсорбція ПЕО на поверхні кремнезему при вищезазначених концентраціях сильніше підвищує седиментаційну та агрегативну стійкість концентрованих дисперсій кремнезему. Стабільність 1 мас. % дисперсії нижче, ніж при 5 мас. % (табл. 3.3).

Вплив концентрації полімеру на стабільність гідродисперсій нанокремнезему є немонотонною функцією. Значно нижча стабільність для 5 і 1 мас. % дисперсії кремнезему спостерігається при низькому вмісті полімеру (1,25 г/л). При більш високих концентраціях ПЕО (4 і 6,5 г/л) дисперсії характеризуються більш високою стабільністю. Така закономірність обумовлена тим, що концентрація ПЕО (6 кДа) менше, ніж адсорбційний моношар (рис. 3.1a), але при більш високих концентраціях кремнезему це не призводить до втрати дисперсійної стійкості на відміну від низькоконцентрованих дисперсій. Таким чином, стабільність гідродисперсій SiO_2 у присутності ПЕО сильно залежить від концентрації

кремнезему та полімеру та незначно від молекулярної маси полімеру. Більше того, коефіцієнт стійкості TSI для стабільних дисперсій практично не змінюється з часом, тоді як для нестабільних дисперсій; її зростання відображає кінетику дестабілізації.

Таблиця 3.3

TSI 5 % мас. і 1 % мас. гідродисперсій кремнезему з вмістом ПЕО ($M_w = 6$ кДа)

	C _{ПЕО} , мг/г SiO ₂	t, год				
		0,17	1	10	15	18
TSI для 5 % мас. SiO ₂	25	0,4	0,7	0,8	0,9	1
	80	0	0	0	0	0,1
	130	0	0,2	0,26	0,28	0,3
TSI для 1 % мас. SiO ₂	25	1,4	4,1	8,4	9,3	9,9
	80	0,1	0,8	2,2	2,8	3,0
	130	0,2	1,3	2,3	2,7	2,9

Для дисперсій nSiO₂ в присутності ПВП існують значні відмінності в стабільності дисперсій при початкових концентраціях ПВП менше 50% моношару (4 г/л) і при 8,75 г/л (більше, ніж моношар). У другому випадку можна спостерігати поліпшення стабільності дисперсій порівняно з гідродисперсією SiO₂ за відсутності полімерів. При низькій концентрації ПВП спостерігається значне зниження стабільності дисперсій (рис. 3.9). Залежність від концентрації кремнезему подібна до залежності характерної для гідродисперсій кремнезему у присутності ПЕО. Для 5 мас. % дисперсії, вища стабільність, ніж при 1 мас. % у присутності будь-якого досліджуваного полімеру.

Для дисперсій кремнезему з ПВС існують значні відмінності в стабільності залежно від концентрації ПВС (рис. 3.10а). Моношар ПВС становить близько 120-130 мг/г SiO₂, але вплив місткової формації на стабільність при концентрації ПВС менше кількості моношару (4 г/л) спостерігається лише для дисперсій при низькій концентрації кремнезему. Гідродисперсія нанокремнезему з ПВС стабільна і її стабільність зростає із збільшенням молекулярної маси полімеру (рис. 3.10б) або зі

збільшенням концентрації SiO_2 (рис. 3.10в). Навіть для дисперсій з низькою агрегативною стабільністю седиментаційного відділення не спостерігається.

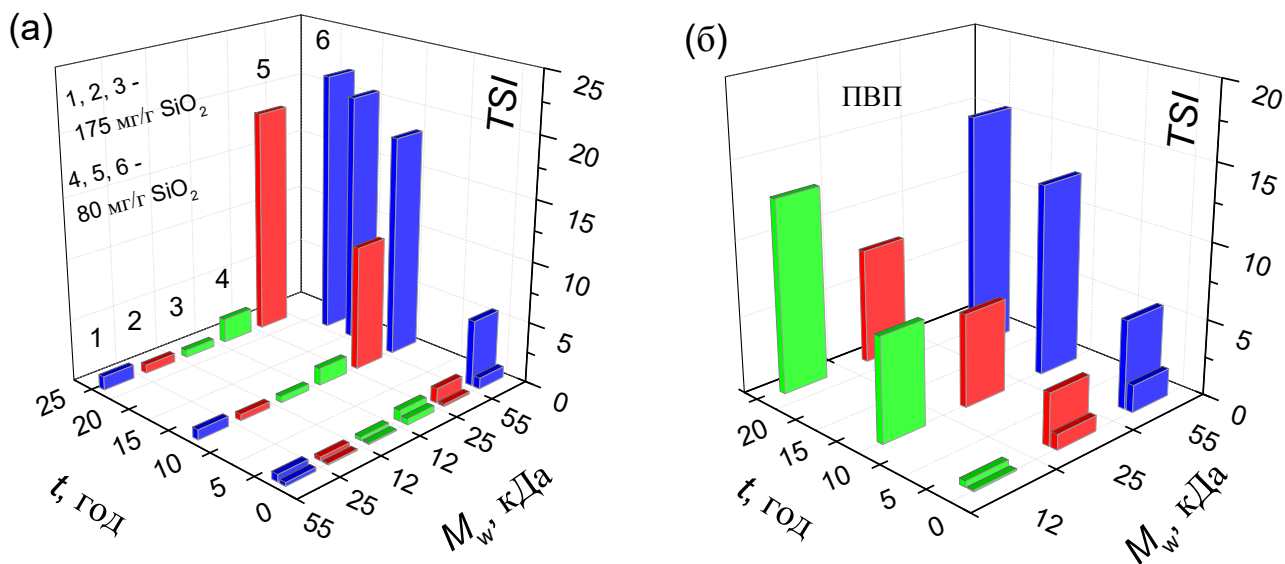


Рис. 3.9. Індекс стійкості TSI для 5 мас. % (а) та 1 мас. % (б) гідродисперсій нанокремнезему у присутності ПВП з різними M_w ($C_{\text{ПВП}} = 4$ г/л та 0,8 г/л відповідає 80 мг/г SiO_2)

Таким чином, було досліджено адсорбцію водорозчинних полімерів ПЕО, ПВС та ПВП різної молекулярної маси на поверхні нанокремнезему з водних розчинів та їх вплив на агрегатну та седиментаційну стабільність та реологічні властивості гідродисперсій. Максимальна адсорбція полімерів зростає із збільшенням їх молекулярної маси. Це вказує на те, що адсорбція ПЕО, ПВС та ПВП відбувається з утворенням петель, поїздів та вільних хвостів. Відносний внесок поїздів зменшується із збільшенням молекулярних мас. Молекули полі(вінілового спирту) утворюють найдовші хвости, і полі(вінілпіролідон) сорбується найбільш пласко завдяки особливостям функціональних груп: С-ОН групи ПВС здатні до утворення міцних водневих зв'язків полімер-полімер, полімер-поверхня кремнезему, полімер-молекули води; та С=О групи ПВП не схильні до утворення водневих зв'язків полімер-полімер.

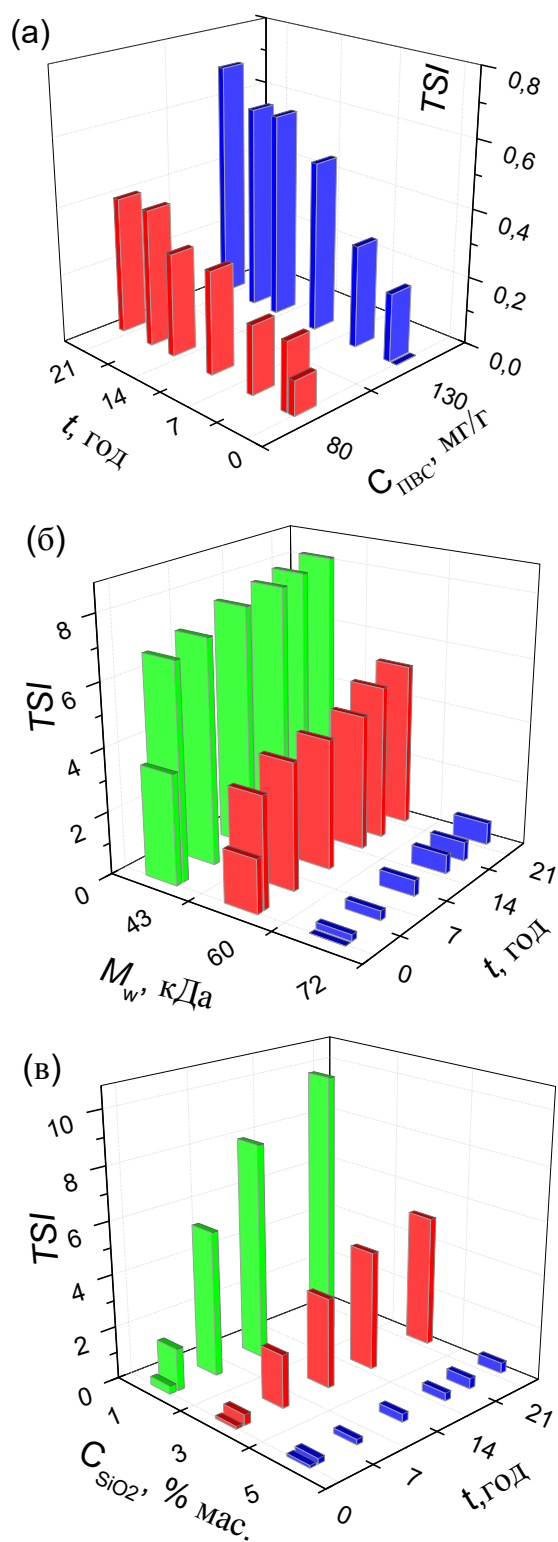


Рис. 3.10. TSI для гідродисперсій нанокремнезему у присутності ПВС: (а) з різними C_{SiO_2} та $C_{\text{ПВС}} = 4 \text{ г} / 1 \text{ SiO}_2$ ($M_w = 72$ кДа), (б) $C_{\text{SiO}_2} = 5$ мас. % та $CPVA = 6,5 \text{ г} / \text{л SiO}_2$ з різними M_w та (в) з $C_{\text{SiO}_2} = 5$ мас. % у присутності різної концентрації ПВС ($M_w = 72$ кДа)

Структура адсорбційного шару визначає взаємодію між частинками у гідродисперсіях і, відповідно, такі параметри, як агрегативну та седиментаційну стабільність дисперсій та їх реологічні властивості. Дослідження реологічних властивостей гідродисперсій SiO_2 у присутності ПЕО, ПВС та ПВП показало, що дисперсії характеризуються екстремальною залежністю в'язкості від концентрації полімеру. Найвищі значення ефективної в'язкості спостерігаються при невисокій концентрації полімеру, яка відповідає 50-70 % адсорбційного моношару. Це пов'язано з утворенням полімерних містків між наночастинками SiO_2 . Зі збільшенням концентрації полімеру навколо частинок утворюються щільніші адсорбційні шари, що перешкоджає утворенню між ними полімерних містків, а ефективна в'язкість зменшується. Стійкість до седиментації гідродисперсій нанокремнезему у присутності полімерів залежить від концентрацій твердої фази та полімеру та молекулярної маси полімерів. Стабільність дисперсії зростає із збільшенням концентрації твердої фази у присутності всіх досліджуваних полімерів, але збільшення стабільності зі збільшенням молекулярної маси характерне лише для дисперсії у присутності ПВС. Порівняння реологічних даних із седиментаційною стабільністю дисперсій показує, що в досліджуваних гідродисперсіях можна спостерігати два механізми стабілізації. Перший обумовлений утворенням щільних адсорбційних полімерних шарів навколо наночастинок SiO_2 , що запобігає утворенню полімерних містків між сусідніми наночастинками. Другий – завдяки утворенню безперервних кластерів в дисперсійній системі завдяки сильним взаємодіям полімер-полімер (наприклад, ПВС) (подібним до розчину одного полімеру), які перешкоджають процесам осідання.

3.2. Вплив адсорбції етонію на формування структури в дисперсіях нанокремнезему

Димірні ПАР, включаючи солі четвертинного амонію, використовуються у багатьох промислових, сільськогосподарських та медичних цілях [288] завдяки своїм унікальним фізико-хімічним та біологічним властивостям [289, 290]. Ці ПАР

мають чудові солюбілізуючі та піноутворюючі властивості [291, 292], підвищену поверхневу активність, надзвичайно низьку критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) [293] і можуть мати дуже низькі температури Крафта [294].

У разі адсорбції ПАР на твердій поверхні структура і властивості ПАР визначають взаємодію з поверхнею та структуру поверхневого шару. Поведінка ПАР на поверхні визначається рядом сил, включаючи електростатичне притягання, ковалентний зв'язок, водневий зв'язок, гідрофобний зв'язок та сольватацію різних видів [295]. Зазвичай іонні ПАР взаємодіють з поверхнею шляхом електростатичного притягання між зарядженими частинами молекул ПАР і поверхневими гідроксильними групами.

Якщо ПАР адсорбується на поверхні окремими молекулами, в результаті на поверхні утворюється гідрофобний моношар молекул ПАР. Гідрофільність поверхні зменшується і може формуватися наступний шар молекул ПАР, де заряджені частини молекул будуть орієнтовані назовні, що призводить до зростання гідрофільності поверхні та збільшення поверхневого заряду. В іншому випадку ПАР можуть адсорбуватися міцелами з утворенням на поверхні «фрагментованого подвійного шару» або міцелярної структури. При цьому типі адсорбції при досягненні ККМ відбувається різка зміна властивостей системи.

Взаємодія між компонентами в композитних системах, включаючи водні дисперсії, може суттєво змінити властивості колоїдних систем. Формування структури в колоїдних дисперсіях визначається балансом поверхневих сил, що утворює розклинюючий тиск [296]. Внаслідок адсорбції ПАР на дисперсних частинках цей баланс змінюється. Він впливає на процеси формування структури в дисперсіях, які характеризуються РЧР [117], агрегативною стійкістю, седиментаційною стійкістю, та структурно-механічними властивостями дисперсій [298]. Отже, розглядаючи вплив поверхнево-активної речовини на властивості водних дисперсій, потрібно брати до уваги структуроутворення в дисперсіях кремнезему з ПАР.

Етоній (відомий як ethonium, aethonium і etonium) має номенклатурну назву 1,2-етилен-біс-(N-диметилкарбдецилоксиметил)амонію дихлорид і належить до розповсюджених димерних ПАР. Він використовується як емульсифікатор, стабілізатор дисперсій, флотореагент і антисептик. Існує значна кількість досліджень з використання етонію в медицині [299-301], проте відносно слабо вивчений вплив етонію на фізичні та хімічні властивості дисперсних систем.

Мета цього дослідження полягає в оцінці впливу адсорбції етонію як димерної ПАР на структуроутворення в водних дисперсіях нанокремнезему.

Для дослідів використовували пірогенний кремнезем А-300 виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інститут хімії поверхні НАН України з питомою поверхнею $S_{\text{БЕТ}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, визначеною за стандартним методом БЕТ [54, 84, 112]. Як зазначалось раніше, первинні частинки пірогенного кремнезему непористі, мають сферичну форму і розмір 10-20 нм, на їх поверхні представлений лише один тип функціональних груп - силанольні групи [54, 84], що робить їх зручним об'єктом для отримання водних дисперсій та вивчення адсорбції. Однак слід зазначити, що ще протягом пірогенного синтезу первинні частинки кремнезему, як правило, утворюють вторинну структуру - агрегати та агломерати [54, 302]. Тому з метою руйнування таких агрегатів та агломератів у водному середовищі дисперсії кремнезему обробляли ультразвуком протягом 3 хв за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А (130 Вт, 22 кГц, виробництва ПП "Суми-Прилад", Україна).

Етоній, 1,2-етилен-біс-(N-диметилкарбдецилоксиметил)амонію дихлорид (рис. 3.11), $M_r = 585,74$ Да, фармацевтично чистий) був отриманий від Інституту органічної хімії НАН України.

3.2.1. Дослідження адсорбції етонію на нанокремнеземі з водних розчинів

Дослідження адсорбції проводили в умовах рівноваги при кімнатній температурі. Заздалегідь визначену кількість розчину полімеру (від 0,05 до 0,65 % мас.) додавали до зразка 0,1 % мас. дисперсії пірогенного кремнезему і перемішували. Системи витримували до рівноваги протягом однієї доби.

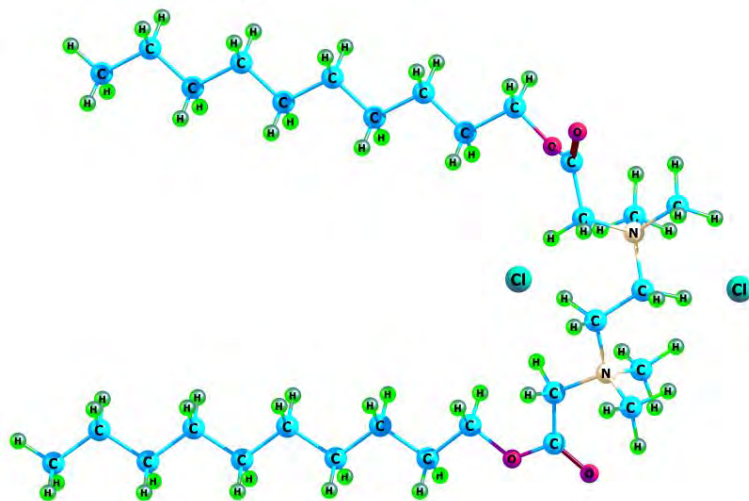


Рис. 3.11. Структура етонію

Етоній розчиняли у фосфатному буфері з рН 5. Для приготування 1 літру фосфатного буфера з рН 5 змішували 9,5 мл вихідного розчину 11,866 г/л $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з 990,5 мл другого вихідного розчину 11,866 г/л KH_2PO_4 і 5,65 г/л NaCl . Потім дисперсії кремнезему центрифугували. Концентрацію етонію в розчині визначали за допомогою методу, описаного в [303]: до 1 мл досліджуваного розчину додавали 1 мл бромкрезолового зеленого, 5 мл етанолу, 5 мл ацетатного буферного розчину (рН 3,9) і доводили водою до 25 мл. Оптичну густину розчинів вимірювали спектрофотометром ($\lambda = 630$ нм) відносно еталонного розчину без етонію. Кількість етонію в розчині визначали за калібрувальною кривою. Розчини з вмістом етонію від 25 до 625 мікрограмів в 25 мл розчину для калібрувальної кривої готували подібним чином.

Величини адсорбції етонію розраховували з різниці концентрацій етонію в розчинах до та після контакту з кремнеземом і встановлення рівноваги.

Ізотерма адсорбції етонію на поверхні пірогенного кремнезему з водного буферного розчину представлена на рис. 3.12. Спостерігається ізотерма Ленгмюра з двома плато (L4), подібна до ізотерм адсорбції неіоногенних ПАР на межі розподілу фаз тверде тіло/розчин [304]. Ця форма ізотерми може свідчити про утворення подвійного шару молекул етонію на поверхні кремнезему [305].

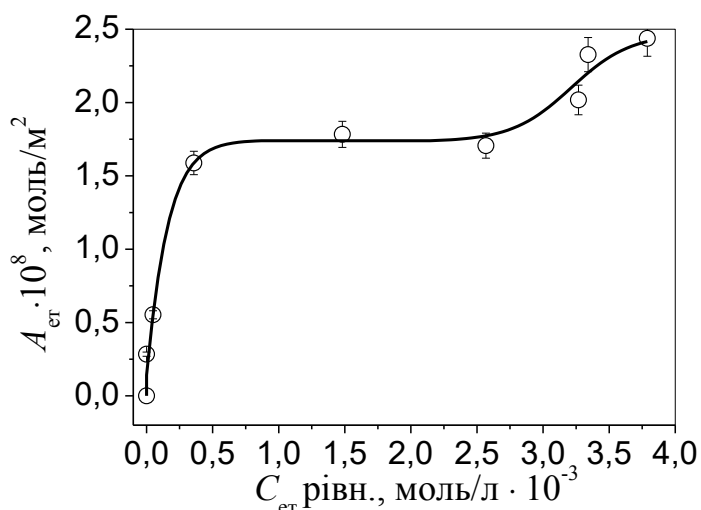


Рис. 3.12. Ізотерма адсорбції етонію на SiO_2

Перше плато в ізотермі досягається при концентрації етонію значно вище ККМ. При концентраціях, близьких до ККМ (3,2 ммоль/л, або 0,1874 % мас. [289]) різкого збільшення адсорбції етонію не спостерігалось, отже на поверхні кремнезему адсорбуються окремі молекули етонію, а не міцели. Дані по адсорбції (рис. 3.12) задовільно узгоджуються з літературними даними [305, 306].

Відстань між двома позитивно зарядженими атомами азоту в молекулі етонію менша ($\sim 0,384$ нм), ніж середня відстань між $\equiv\text{Si-OH}$ групами на поверхні нанокремнезему ($\sim 0,65$ нм) [59, 307, 308]. Таким чином можна припустити, що в процесі адсорбції кожна молекула етонію здатна взаємодіяти лише з однією $\equiv\text{Si-OH}$ групою. Встановлено [309], що співвідношення між концентрацією $\equiv\text{SiO}^-$ груп та кількістю адсорбованих молекул етонію при рН 6 близьке до 1:1. Автори [305, 309] вважають, що адсорбція етонію обумовлена головним чином електростатичними взаємодіями.

Представлену на рис. 3.12 ізотерму адсорбції можна розділити на три частини. Перша частина (від 0 до $0,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л) відповідає умовам, коли кількість адсорбованих на поверхні молекул ПАР мала, і адсорбовані молекули можуть залишатися орієнтованими паралельно поверхні. Друга частина ізотерми ($0,35 \cdot 10^{-3}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) відповідає наближенню до насичення моношару молекулами ПАР, що проявляється у поступовому зменшенні кута нахилу дотичної до кривої ізотерми адсорбції. Третя частина ($2,5 \cdot 10^{-3}$ – $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) відповідає

утворенню другого шару адсорбованих молекул ПАР. Місткість моношару визначається за точкою перегину ізотерми і дорівнює $8,92 \cdot 10^{-9}$ г/г.

3.2.2. Вплив етонію на розподіл частинок за розміром в гідродисперсіях нанокремнезему

Для вихідного пірогенного кремнезему властива ієрархічна структура: первинні частинки, агрегати наночастинок та агломерати агрегатів [84, 302], які утворилися під час синтезу та зберігання в умовах доступу повітря. Під час приготування гідродисперсій SiO_2 в більшій чи меншій мірі спостерігається руйнування початкової ієрархічної структури залежно від методу суспендування. Наявність електролітів (буфер) та адсорбованої ПАР (етоній) впливає на формування структури в дисперсіях кремнезему, змінюючи баланс сил розклинюючого тиску в дисперсії.

Як можна бачити з рис. 3.13, немає істотних відмінностей у розподілі часток за розмірами для дисперсій вихідного нанокремнезему у дистильованій воді та у фосфатному буфері, тоді як наявність етонію помітно впливає на РЧР.

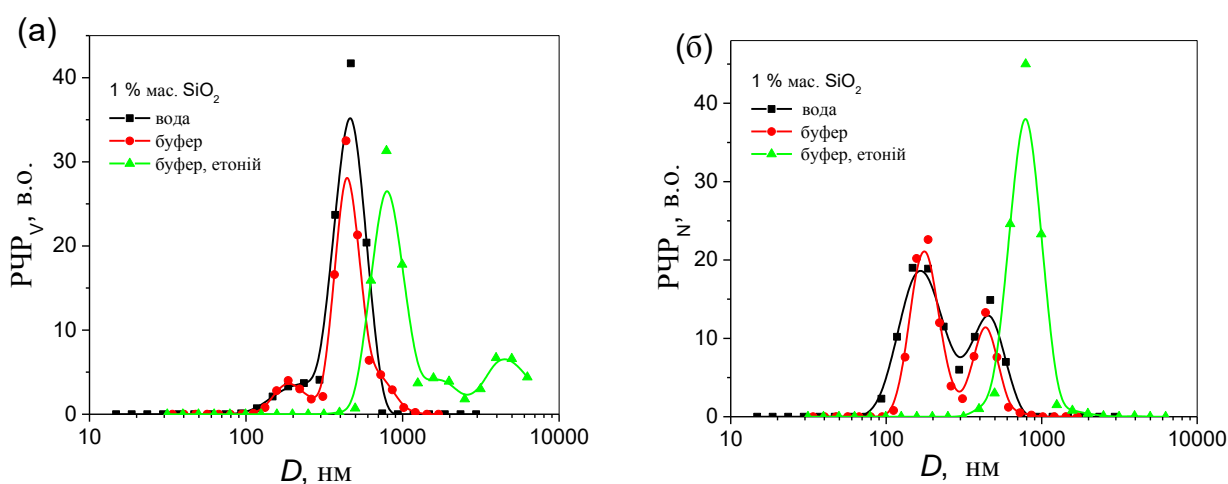


Рис. 3.13. РЧР в гідродисперсіях нанокремнезему при $C_{\text{ст}}=0,3$ мас. % і за відсутності етонію

Для дисперсій SiO_2 , оброблених ультразвуком у дистильованій воді та в буферному розчині, спостерігається бінарний РЧР з максимумами при

170-180 нм та 440-470 нм, які відповідають агрегатам первинних частинок та їх агломератам. Наявність етонію сприяє агрегуванню НЧ в системі: максимуми кривих R_{CV} і R_{CN} спостерігаються при $D = 786$ нм. Збільшення розміру агрегатів НЧ у присутності етонію може бути спричинене флокуляцією НЧ кремнезему шляхом утворення місткових зв'язків та формування змішаних міцел ПАР/кремнезем [310, 311].

3.2.3. ζ -потенціал нанокремнезему в гідродисперсіях в присутності етонію

Порівняння $\zeta(pH)$ залежностей гідродисперсій кремнезему без етонію та з ним (рис. 3.14) показують, що наявність етонію суттєво впливає на ζ -потенціал. Дисоціація силанолів спричиняє негативний поверхневий заряд [59, 110, 308], і при $pH > 2$ ζ -потенціал негативний. ІЕТ відповідає pH 2, і близька до ТНЗ кремнезему [54, 110].

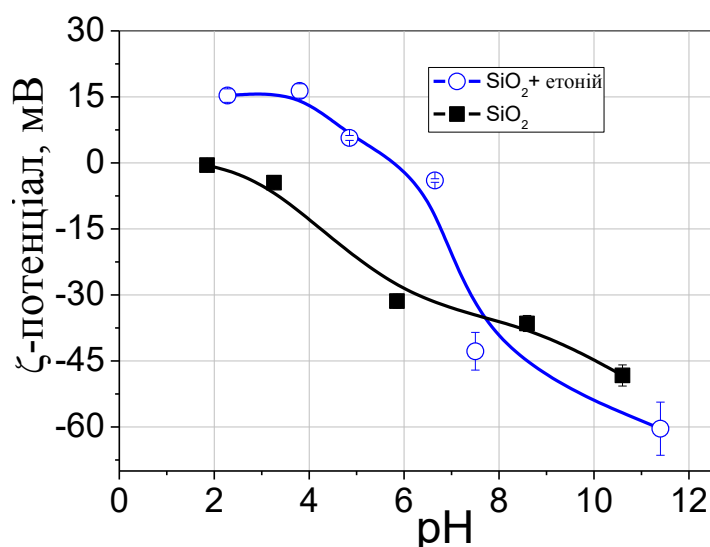


Рис. 3.14. $\zeta(pH)$ для гідродисперсій нанокремнезему при $C_{ет} = 0,3$ % мас. і за відсутності етонію

Адсорбція етонію призводить до змін у структурі ПЕШ та посилює залежності ζ -потенціалу від pH порівняно з вихідними дисперсіями нанокремнезему. Електростатична природа адсорбції катіонної ПАР етонію на негативно зарядженій поверхні кремнезему зміщує ζ -потенціал у бік позитивних значень в діапазоні pH від 2 до 5,8 і зменшує негативні значення ζ -потенціалу в

діапазоні рН від 5,8 до рН 7 шляхом блокування негативно заряджених активних центрів поверхні нанокремнезему. Окрім того, у присутності адсорбованого шару ПАР спостерігається зсув площини ковзання, і під дією ПАР відбувається зміщення протиіонів у шарі Штерна [312]. Адсорбований етоній зміщує ІЕТ до рН 5,8.

3.2.4. Стабільність гідродисперсій SiO_2 в присутності етонію

ПАР часто використовують з метою стабілізації дисперсій [291]. Згідно Ребіндеру [213] при додаванні в дисперсію ПАР в якості стабілізатора, виникає структурно-механічний фактор через формування на поверхні розділу фаз захисних полімолекулярних шарів міцелоутворюючих ПАР. Щоб мати здатність протистояти деформаціям і руйнуванням міжфазний захисний шар повинен бути достатньо рухливим для "загоєння" виникаючих дефектів, і, що важливо, повинен бути ліофілізований зовнішньою стороною, спрямованою до дисперсійного середовища. Структурно-механічний бар'єр є по суті всеосяжним стабілізуючим фактором, який складається з термодинамічних, кінетичних та структурних компонентів. Він універсальний і здатний забезпечити високу агрегатну стійкість дисперсних систем з будь-яким рідким дисперсійним середовищем, включаючи висококонцентровані дисперсії, що є найбільш важливим з практичної точки зору.

Рис. 3.15 показує світлопропускання та зворотне світлорозсіювання 1 % дисперсії кремнезему. Світлопропускання та світлорозсіювання залежать від розмірів та концентрації твердих частинок у дисперсії. Їх зміна в часі відображає нестабільність дисперсії. З наведених на рис. 3.15 даних видно збільшення з часом світлопропускання у верхній частині оптичної кювети та зменшення його в нижній частині, що є свідченням процесу розшарування дисперсії і поступового утворення шару надосадової рідини з низькою концентрацією дисперсних частинок. Розшарування більше виражене у дисперсії без етонію.

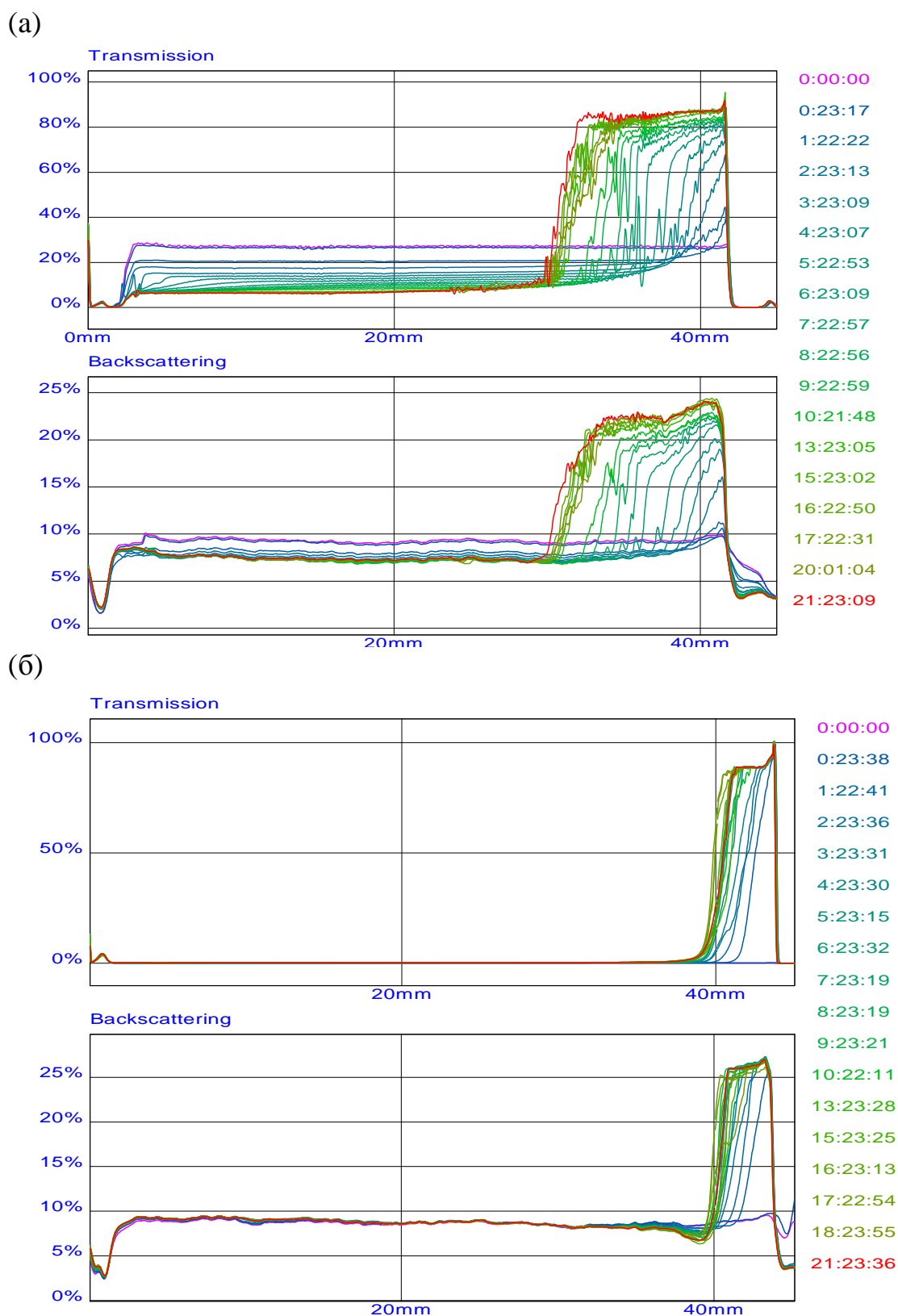


Рис. 3.15. Зміна пропускання та розсіювання по висоті вимірювальної кювети в часі для 1% дисперсії нанокремнезему в буферному розчині без етонію та у присутності 0,03 мас.% етонію

Крім того, за відсутності етонію також спостерігається деяке збільшення оптичних розмірів НЧ, що виявляється у зміні співвідношень світлопропускання і зворотного світлорозсіювання дисперсій в середині шару та дні кювети, тоді як у присутності етонію ці значення є постійними. Відмічені особливості свідчать про стабілізуючу дію етонію на дисперсію нанокремнезему. Оскільки концентрація твердої фази є суттєвим фактором у визначенні взаємодій між частинками пов'язаних з адсорбцією поверхнево-активної речовини, досліджували світлопропускання та світлорозсіювання і розраховували *TSI* для дисперсій кремнезему з концентрацією твердої фази від 1 до 5 % мас.

Як видно з рис. 3.16, *TSI* для 3 і 5 % мас. дисперсій SiO_2 в буфері в присутності етонію менші, ніж для дисперсій без етонію.

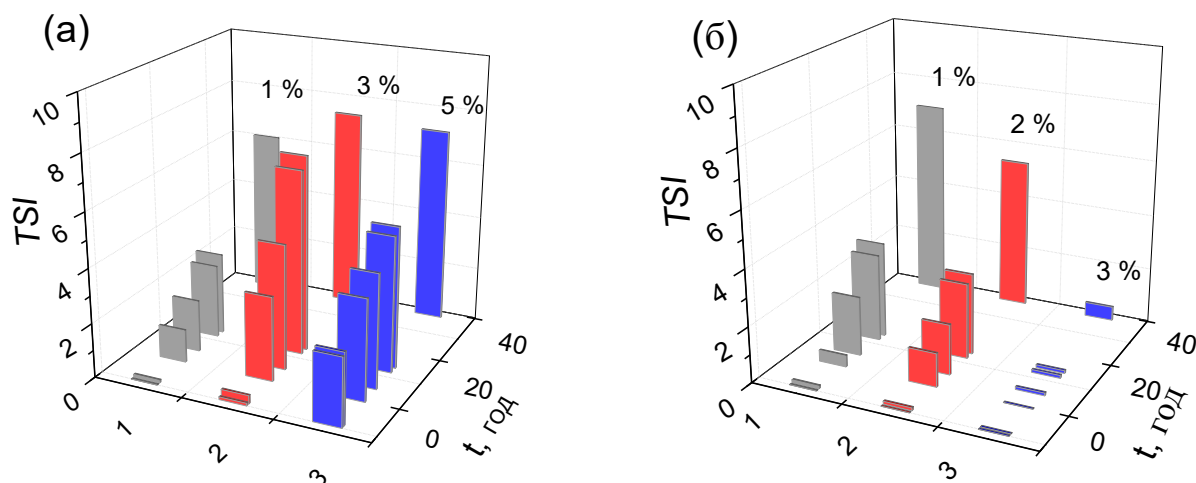


Рис. 3.16. Індекс *TSI* для дисперсій кремнезему без (а) та з 0,3 мас.% етонію (б): 1 - 1 мас.% SiO_2 , 2 - 3 мас.% SiO_2 , 3 - 5 мас.% SiO_2

Стабільність вихідних дисперсій SiO_2 обумовлюється двома основними факторами: електростатичним фактором, тобто взаємовідштовхуванням однойменних поверхневих зарядів, і сольватними оболонками, що утворюються навколо НЧ SiO_2 внаслідок сильної взаємодії поверхні з молекулами води. Сполучення цих факторів забезпечує достатньо хорошу стабільність гідродисперсій SiO_2 . Адсорбція ПАР етонію на поверхні SiO_2 додає розглянутий вище адсорбційний фактор впливу на стабільність. Цей ефект помітно зростає із збільшенням концентрації твердої фази у дисперсії: 5 % мас. дисперсії у

присутності етонію демонструють максимальну стабільність, а значення TSI становить не більше 0,5.

3.2.5. Реологічні властивості гідродисперсій SiO_2 в присутності етонію

Після додавання етонію ефективна в'язкість усіх досліджуваних дисперсій кремнезему зростає, але залежність в'язкості від концентрації етонію не лінійна (рис. 3.17). Ефективна в'язкість досягає максимального значення при 0,3 % мас. етонію. Вплив етонію на в'язкість дисперсій кремнезему зростає із збільшенням концентрації SiO_2 в них.

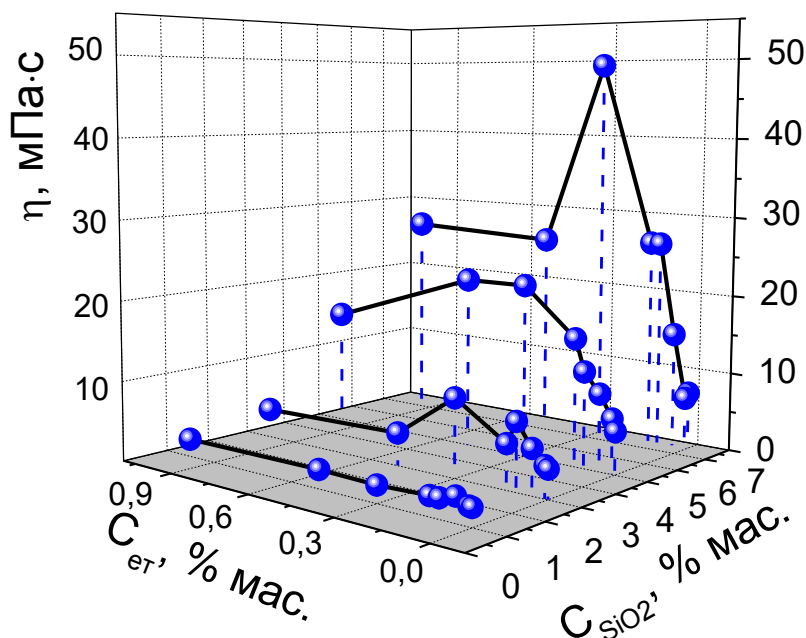


Рис. 3.17. Залежність ефективної в'язкості дисперсій нанокремнезему від $C_{\text{ет}}$ і C_{SiO_2} при швидкості зсуву $\gamma=1312 \text{ c}^{-1}$

У діапазоні концентрацій етонію, що відповідає максимуму ефективної в'язкості, реологічні характеристики дисперсій змінюються. При низьких концентраціях етонію ($\sim 0,05$ % мас.) досліджувані системи є тиксотропними (рис. 3.18а), як вихідна дисперсія кремнезему. Однак при концентрації етонію від 0,05 до 0,3 % мас. системи стають реопексними (рис. 3.18б). Така концентраційна залежність в'язкості з наявністю екстремуму та одночасні зміни характеру реологічних властивостей свідчать про значні зміни міжчастинкових взаємодій та

взаємодії частинок з дисперсійним середовищем, а також структури дисперсій в цілому.

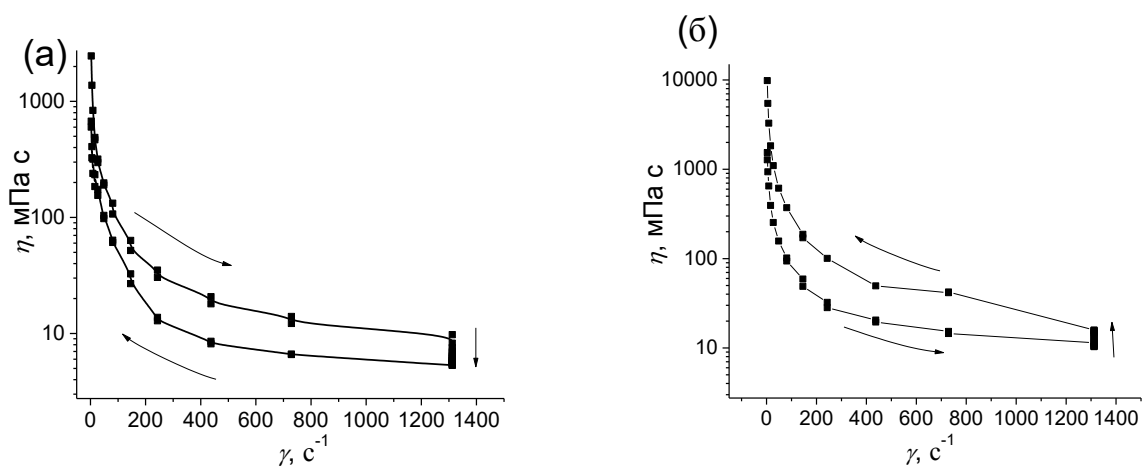


Рис.3.18. Ефективна в'язкість (η , мПа·с) 5 мас.% дисперсій нанокремнезему у фосфатному буфері (рН 4,8) без етонію (а) та 0,13 мас.% розчину етонію (б) при різній швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$, с⁻¹)

Для детального розгляду механізмів цієї зміни необхідно звернути увагу на природу взаємодії етонію з пірогенним кремнеземом та поведінку етонію в водному розчині. Відповідно до характеристик адсорбції ПАР на поверхні кремнезему можуть змінюватися не тільки розмір та структура агрегатів дисперсних частинок, а й гідрофільність поверхні. При низьких концентраціях етонію його молекули адсорбуються внаслідок електростатичної взаємодії між полярними групами та поверхнею. На поверхні утворюється моношар, в якому заряджені частинки молекул етонію контактують з поверхнею, а гідрофобні частини контактують з розчином. Поверхня частинок кремнезему стає більш гідрофобною, що призводить до більшої взаємодії між частинками кремнезему, а отже, до збільшення в'язкості.

Гідрофобізація поверхні ініціює подальшу адсорбцію поверхнево-активної речовини вже відповідно механізму адсорбції ПАР на гідрофобних поверхнях, що призводить до утворення на поверхні подвійного шару молекул ПАР. В результаті цього процесу набута гідрофобність частинок кремнезему зменшується і поверхня

набуває заряду. Внаслідок спричиненого ним електростатичного відштовхування взаємодія між частинками дисперсій кремнезему зменшується, що зменшує в'язкість. З наведеної на рис. 3.18 залежності ефективної в'язкості 5 % дисперсії кремнезему у фосфатному буферному розчині від швидкості зсуву видно, що зі збільшенням швидкості зсуву спостерігається зменшення ефективної в'язкості. Таке зменшення є характерним для неньютонівських структурованих рідин і пов'язано з наявністю міжчастинкової взаємодії та структури дисперсій. В ході вимірювання відбувається неминуче руйнування структури, яке проявляється в зміні реологічних параметрів дисперсій. Руйнування міжчастинкових зв'язків, що прогресує по мірі зростання в'язкості (η), проявляється в особливостях форми кривих течії, викликаючи відхилення від прямих, що відповідають течії неньютонівських рідин. Якщо при течії швидкість відновлення зруйнованих зв'язків поступається швидкості їхнього руйнування, то протягом вимірювання в'язкість буде зменшуватися доти, поки швидкості прямого і зворотного процесів не зрівняються, що спостерігається при тривалій витримці при постійній швидкості зсуву 1312 c^{-1} . Падіння в'язкості при витримці системи при постійній швидкості зсуву у поєднанні з частковим відновленням реологічних параметрів дисперсії при зворотному зниженні швидкості зсуву характерне для тиксотропних систем [286, 287]. Така реологічна поведінка і величина в'язкості є подібними до відповідних параметрів дисперсії пірогенного кремнезему в чистій воді, що дозволяє стверджувати, що буферний розчин істотно не впливає на тиксотропні властивості гідродисперсій нанокремнезему.

В присутності етонію можливе зміщення рівноваги в бік утворення нових міжчастинкових зв'язків при механічному впливі на досліджувані дисперсії в процесі реологічних вимірювань. На це вказує помітне збільшення ефективної в'язкості при витримці системи при постійному градієнті швидкості зсуву 1312 c^{-1} та більші значення ефективної в'язкості в режимі зворотного зменшення швидкості зсуву порівняно з прямим режимом збільшення швидкості зсуву.

Таким чином, виявлено, що присутність етонію в гідродисперсіях нанокремнезему має суттєвий вплив на формування структури дисперсій. Адсорбція етонію змінює структуру подвійного електричного шару і спричиняє зміни рН-залежності ζ -потенціалу що викликаються зарядом, набутим приповерхневим шаром НЧ від дисоційованих функціональних груп адсорбованої ПАР, зсувом адсорбованими на поверхні кремнезему молекулами ПАР площини ковзання, витісненням в результаті адсорбції ПАР протионів у шар Штерна.

У присутності етонію розмір агрегатів первинних частинок в системі значно збільшується, і максимум R_{CPV} і R_{CPN} спостерігається при $D = 786$ нм. Монодисперсний розподіл R_{CPN} у присутності етонію може бути викликаний не тільки агрегацією частинок кремнезему. Індекс стабільності TSI для 3 і 5 % мас. дисперсій нанокремнезему в фосфатному буфері з етонієм менше, ніж для дисперсії без етонію. Додавання етонію до дисперсії НЧ кремнезему додає фактор впливу адсорбції на стабільність дисперсії. Слід зазначити, що цей ефект посилюється із збільшенням концентрації твердих речовин у дисперсії.

Амфифільні властивості етонію та здатність до багат шарової адсорбції змінюють не тільки ефективну в'язкість дисперсій кремнезему, але й сам характер їх реологічних властивостей. Дисперсії НЧ кремнезему з 0,1-0,3 % мас. етонію демонструють реопексію, яка не є типовою для дисперсій нанокремнезему без етонію. Ефективна в'язкість дисперсій зростає із збільшенням концентрації кремнезему монотонно, в той час як залежність в'язкості від концентарції етонію має екстремальний характер: початкове збільшення концентрації етонію до 0,3 % мас. спричиняє зростання ефективної в'язкості дисперсій нанокремнезему, подальше збільшення концентрації етонію призводить до зменшення в'язкості через особливості адсорбції етонію на поверхні кремнезему.

3.3. Структурування дисперсій нанокремнезему в присутності потенціалвизначаючих та індиферентних електролітів

Процеси структурування в дисперсіях наноксидів визначаються балансом сил міжчастинкової взаємодії, в якому значну роль відіграють

електростатична і структурна складові розклинюючого тиску, які залежать від будови поверхні дисперсних частинок і приповерхневого шару.

Вплив електролітів на такі властивості гідродисперсій, як агрегативна та седиментаційна стійкість, а також реологічні властивості пов'язаний зі зміною будови ПЕШ та густини поверхневого заряду. Причому якщо вплив потенціалвизначаючих електролітів пов'язаний в першу чергу з впливом на ступінь дисоціації поверхневих ОН-груп, що відповідно відображається в густині поверхневого заряду, то вплив індиферентних електролітів на процеси структуроутворення пов'язаний у загальному випадку із збільшенням концентрації протиіонів і стисканням подвійного електричного шару, що в свою чергу знижує енергетичний бар'єр, який перешкоджає злипанню частинок. Адсорбція іонів в подвійному електричному шарі відбувається за рахунок сил електростатичного притягання і залежить від їх положення в ліотропному ряду. У свою чергу положення в ліотропному ряду визначається для іонів однакової валентності їх радіусом і гідратацією. Від цих двох властивостей мають залежати також процеси утворення коагуляційної структури в дисперсіях наноксидів.

Тому метою даної роботи було дослідження потенціалвизначаючих та індиферентних електролітів, зокрема впливу одно- та двохзарядних катіонів на процеси структуроутворення в гідродисперсіях нанокремнезему. Для дослідження використовувався нанокремнезем з питомою поверхнею $260 \text{ м}^2/\text{г}$ та такі електроліти: HCl , NaOH , NaCl , NaI , NaNO_3 , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 .

3.3.1. Структуроутворення дисперсій нанокремнезему в присутності неіндиферентних електролітів

Як зазначалось вище, основні властивості гідродисперсій наноксидів такі як агрегативна стабільність, структуроутворення тощо визначаються балансом сил міжчастинкової взаємодії, найбільш значиму роль в якому відіграють ті складові розклинюючого тиску, які пов'язані зі структурою та властивостями поверхневого шару наночастинок оксидів. Так, електростатичне відштовхування обумовлене в першу чергу поверхневим зарядом та будовою подвійного електричного шару

(ПЕШ), яка визначається концентрацією і складом електроліту [314, 315]. Тому присутність електролітів (як неіндиферентних так і індиферентних) в водних дисперсіях наноксидів буде значною мірою визначати їх властивості. Проте, якщо індиферентні електроліти впливають в основному тільки на товщину ПЕШ, то неіндиферентні в першу чергу змінюють густину поверхневого заряду і величину потенціалу Штерну. Так, густина поверхневого заряду кремнезему в водному середовищі досить низька, але при додаванні потенціалвизначаючого іону (OH^-) вона суттєво зростає зі збільшенням рН [59]. Відповідно буде збільшуватися електростатичне відштовхування, що забезпечує агрегативну стабільність гідродисперсій кремнезему.

Зважаючи на те, що найбільш часто використання гідродисперсій нанокремнезему пов'язане з медичним застосуванням [61], при якому використовують кремнезем в водних середовищах з різним рН, то з'ясування закономірностей структуроутворення гідродисперсій кремнезему від рН є необхідною умовою створення нових лікарських засобів. Крім того визначення впливу рН на структурно-механічні властивості гідродисперсій нанокремнезему є актуальним як на фундаментальному рівні – для розуміння взаємозв'язку між структурою поверхневого шару та макровластивостями дисперсій, так і в прикладному аспекті оскільки дозволяє направлено регулювати властивості дисперсій.

І хоча теоретичні уявлення про міжчастинкову взаємодію активно розвиваються і можуть охарактеризувати внесок електростатичної складової розклинюючого тиску, проте взаємозв'язок поверхневого заряду і будови ПЕШ з структурно-механічними властивостями дисперсій має більш складний характер і для прогнозування цих властивостей недостатньо класичної теорії ДЛФО [314, 315]. Роботи [316-318] присвячені дослідженню закономірностей впливу рН та концентрації на структурно-механічні властивості концентрованих дисперсій оксидів металів. В них відмічено, що рН залежність граничної напруги зсуву має екстремальний характер, причому максимум граничної напруги зсуву відповідає області, де ζ -потенціал близький до нуля. Проте суспензії деяких інших оксидів

(діоксиду титану, цирконію тощо) мають лінійну залежність напруги зсуву від градієнту швидкості зсуву, що є характерним для систем, які не мають тиксотропних властивостей.

Оскільки вплив поверхневого заряду на структурно-механічні властивості гідродисперсій нанокремнезему ускладнюється тиксотропними властивостями [188, 286, 287] на відміну від розглянутих [316-318], то актуальним є докладне вивчення їх реологічних властивостей і співставлення з електроповерхневими характеристиками (густиною поверхневого заряду, ζ -потенціалом). Тому метою даної роботи було визначення впливу рН на процеси структуроутворення в гідродисперсіях нанокремнезему, а саме критичну концентрацію та швидкість структуроутворення, структурно-механічні властивості.

У роботі було досліджено залежність швидкості структуроутворення та в'язкості гідродисперсій пірогенного кремнезему марки А-300 ($S_{\text{БЕТ}}=260 \text{ м}^2/\text{г}$, виробництва Калуського дослідного заводу ІХП НАН України) в залежності від рН. Значення рН регулювали додаванням NaOH і HCl.

Швидкість структуроутворення визначали за переходом вільнодисперсної системи (якими були всі досліджувані дисперсії після їх приготування і УЗ-обробки) у зв'язанодисперсний стан (гель), що супроводжується втратою легкоплинності. Структурно-механічні константи (рівноважний модуль E , умовно-миттєвий модуль E_1 , еластичний модуль E_2), що необхідні для кількісної оцінки структурованих дисперсних систем, визначали в статичних умовах на приладі Вейлера-Рєбіндера [188]. В динамічних умовах реологічні властивості дисперсій пірогенного кремнезему (напругу зсуву P при різних градієнтах швидкості зсуву γ) досліджували за допомогою ротаційного віскозиметра Rheotest 2.1 з використанням циліндричної системи в діапазоні швидкостей зсуву від 9 до 1312 с^{-1} . Відносна похибка вимірювань складала $\delta_1 = \pm 4\%$. Реограми реєстрували за допомогою самописця Line Recorder TZ 4620. За визначеними значеннями напруги зсуву P і градієнту швидкості зсуву γ розраховували ефективну в'язкість: $\eta = \frac{P}{\gamma} 100$.

Електрофоретичні дослідження (ζ -потенціалу) і дослідження розподілу частинок за розміром (ефективного діаметру) були проведені на приладі Zetasizer 3000 (Malvern Instruments), робота якого базується на лазерній кореляційній спектроскопії (ЛКС, $\lambda = 633$ нм, $\theta = 90^\circ$, програма версії 1.3).

Зразки для досліджень готували шляхом УЗ-диспергування досліджуваних оксидів (диспергатор Misonix, потужність 500 Вт, частота 22 кГц) в деіонізованій дистильованій воді протягом 3 хв. Значення рН дисперсій регулювали додаванням 0,1 М НСІ чи NaOH розчинів.

Структура та морфологія нанокремнезему, що отриманий пірогенним методом, залежать від умов синтезу, який здійснюється шляхом парогазового гідролізу SiCl_4 у воднево-повітряному полум'ї при температурі 1100 – 1400 °С, і описані в *Розділі 1*. Як зазначалось раніше, середній діаметр первинних часток пірогенного кремнезему становить 5 – 50 нм. Первинні частинки ще в процесі синтезу утворюють досить стабільні агрегати (50 – 500 нм), які, у свою чергу, утворюють менш стійкі агломерати (> 1 мкм), а з агломератів формуються видимі частинки (флокули 0,1 – 1 мм і більше) [69, 319].

Проведення УЗ обробки водних дисперсій нанокремнезему дозволяє повністю зруйнувати агломерати та частково агрегати, що можна відстежити за допомогою методу лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС). Проведені нами дослідження розподілу частинок за розміром (РЧР) в водних дисперсіях нанокремнезему з концентрацією твердої фази від 0,6 % до 3 % мас. показали, що після УЗ обробки протягом 3 хвилин середній ефективний діаметр (D_{ef}) частинок (який представляє собою середній гідродинамічний діаметр первинних частинок та агрегатів) становить 100 нм.

При дослідженні структурно-механічних властивостей водних дисперсій нанокремнезему необхідно відмітити важливість концентраційного фактору. У відповідності з ним діапазон концентрацій твердої фази можна поділити на кілька ділянок, на яких структурно-механічні властивості визначаються різними процесами і характеризуються по-різному. Таким ділянкам відповідають

вільнодисперсний і зв'язанодисперсний стани системи (золь та гель), хоча можуть бути охарактеризовані й елементи структури, які відповідають перехідним станам: первинні частинки зв'язані в окремі нещільні агрегати і агломерати, які не утворюють суцільної структури. Точкою розділення цих ділянок є критична концентрація структуроутворення (ККС) або гелеутворення. Виходячи з того, що процес структуроутворення має кінетичний характер і його швидкість залежить від концентрації дисперсії, в загальному випадку розрізняють три ККС [188]:

1) ККС 1 відповідає утворенню нескінченного кластера (НК) при $\tau \rightarrow \infty$ (де τ – час). В цьому випадку досягається координаційне число N , нижче якого суцільної структури (НК) в дисперсії не утворюється: $\alpha = \alpha_{\text{крит}} = \frac{N}{N_{\text{max}}}$.

2) ККС 2 відповідає утворенню НК при $\tau \rightarrow 0$, тобто структура утворюється одразу після приготування дисперсії ($\alpha_{t \rightarrow 0} \rightarrow \alpha_{\text{крит}}$).

3) ККС 3 – гранична ККС при $\alpha_{t \rightarrow 0} = 1$, $N_{t \rightarrow 0} = N_{\text{max}}$. Гранична ККС 3 відповідає максимальному вмісту твердої фази в системі.

В нашій роботі в подальшому під ККС слід розуміти ККС 1. При концентраціях дисперсій нижче ККС, суцільної структури в дисперсіях оксидів не утворюється, проте їх реологічні властивості відрізняються від притаманних ньютонівській рідині.

Для дисперсій А-300 ККС визначали за значеннями структурно-механічних характеристик в стані статичної рівноваги (E , E_1 і E_2) та значеннями в'язкості в стані динамічної рівноваги (η) (табл. 3.4) і візуально - за втратою легкоплинності (табл. 3.5). Так, за візуальними спостереженнями мінімальна концентрація А-300, при якій дисперсія втрачає легкоплинність і переходить в гелеподібний стан, складає 7,5 % мас. Цій концентрації відповідає суттєве збільшення модулів зсуву (E , E_1 і E_2). Тому концентрація 7,5 % мас. є цікавою з точки зору дослідження реологічних властивостей структурованих рідин, які мають залежати від структури дисперсії. Визначивши ККС для вихідних дисперсій нанокремнезему, дослідження впливу рН проводили для дисперсій з концентрацією 7,5 % мас.

Дослідження показали, що перехід з вільнодисперсної до зв'язанодисперсної системи відбувся тільки у вихідній дисперсії кремнезему ($\text{pH} = 3,7$) за 14 діб. Додавання як лугу (NaOH) так і кислоти (HCl) перешкоджає процесам гелеутворення. Витримка таких дисперсій протягом 60 діб не призвела до утворення гелю в дисперсіях пірогенного кремнезему.

Таблиця 3.4.

Структурно-механічні властивості вихідних гідродисперсій кремнезему А-300

C_{SiO_2} , % мас.	η , мПа с	E_1 , кПа	E_2 , кПа	E , кПа
6	3,5	0,7	0,05	0,04
7,5	19,0	13,0	5,2	3,0
10	25,0	45,0	40,0	21,5
15	85,0	172,0	430,0	123,0
20	197,0	225,0	2021,0	202,0

Таблиця 3.5

Час втрати легкоплинності вихідних гідродисперсій нанокремнезему А-300

C_{SiO_2} , % мас.	3	5	7,5	10	13
Час втрати легкоплинності, год	Не втрачає	Не втрачає	340	168	120

Проте реологічні властивості дисперсій пірогенного кремнезему суттєво відрізнялись при додаванні кислоти або лугу (рис. 3.19). Максимальні значення в'язкості спостерігаються для вихідних дисперсій кремнезему, що узгоджується з втратою легкоплинності. Такі дисперсії мають виражені тиксотропні властивості (рис. 3.20, крива 1). При додаванні невеликих кількостей кислоти чи лугу ми помічаємо зниження в'язкості (рис. 3.19). Але при більших концентраціях кислоти і лугу відмінності їх впливу стають більш помітними.

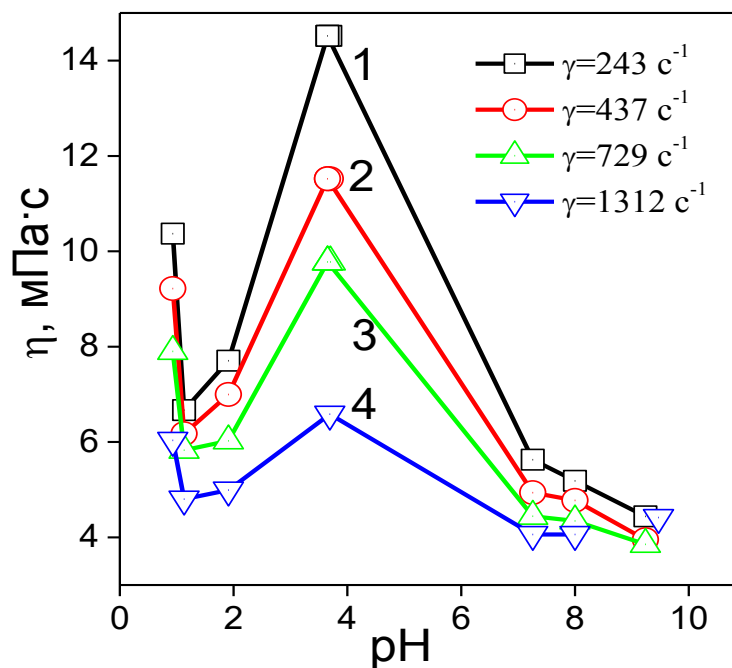


Рис. 3.19. Залежність η від рН для дисперсій SiO_2 (7,5 мас.%), витриманих 14 діб при різних градієнтах швидкості зсуву: 243 c^{-1} (1), 437 c^{-1} (2), 729 c^{-1} (3), 1312 c^{-1} (4)

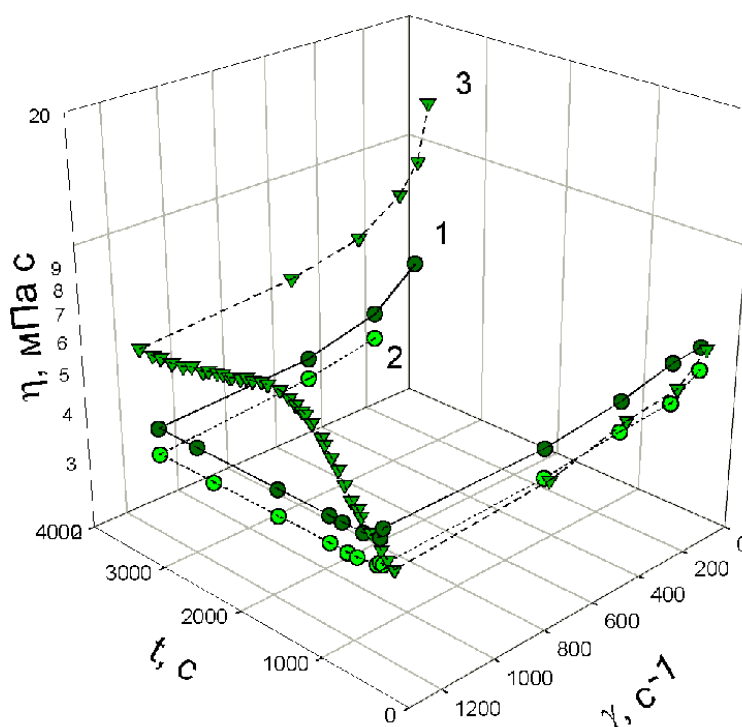


Рис. 3.20. Залежність в'язкості від градієнту швидкості в часі для 7,5 % дисперсії пірогенного кремнезему при різних значеннях рН: рН=3,7 (1), рН=1,0 (2), рН=9,2 (3)

При зниженні рН нижче двох (тобто нижче ізоелектричної точки кремнезему) відмічається ріст в'язкості, хоча втрати легкоплинності не відбувається і системи залишаються тиксотропними (демонструють слабкі тиксотропні властивості – причому зі зниженням рН тиксотропні властивості послаблюються (рис. 3.20, крива 2). Такі відмінності можуть характеризувати зовсім різні механізми структуроутворення в дисперсіях кремнезему в кислому та лужному середовищах. Можна виділити три типи різних залежностей зміни динамічної в'язкості з часом. До першого типу – класично тиксотропних систем можна віднести вихідну дисперсію кремнезему з концентрацією 7,5 % мас. SiO₂ із значенням рН 3,7; для них характерне зменшення в'язкості із збільшенням градієнту швидкості зсуву внаслідок руйнування вихідної структури та збільшення в'язкості при зворотному зменшенні градієнту швидкості зсуву внаслідок часткового відновлення структури (рис. 3.20, крива 1). До другої групи належить дисперсія пірогенного кремнезему у кислому середовищі (при рН < 2). Для них спостерігається зменшення в'язкості із збільшенням градієнту швидкості зсуву як і в попередньому випадку, але при зворотному зменшенні градієнта швидкості збільшення в'язкості, яке відповідає відновленню структури практично не спостерігається (рис. 3.20, крива 2). І в третю групу входять всі дисперсії пірогенного кремнезему із рН > 9, для яких характерна реопексна або дилатантна поведінка: при збільшенні градієнту швидкості спостерігається зменшення динамічної в'язкості, потім при постійному максимальному градієнту швидкості зсуву спостерігається спочатку збільшення динамічної в'язкості з подальшим незначним зменшенням (рис. 3.20, крива 3). При зворотному зменшенні швидкості градієнту зсуву спостерігається значне збільшення динамічної в'язкості.

В літературі підвищення в'язкості при механічному перемішуванні може пояснюватися двома явищами, які спостерігаються в системі: реопексія та дилатансія [320]. Явище реопексії полягає в тому, що при перемішуванні збільшується кількість контактів між частинками і утворюються нові міжчастинкові зв'язки, тобто система структурується. Явище дилатансії полягає в тому, що в результаті руху відбувається локальне зближення частинок і відповідно

зменшується вільний простір для течії, і як наслідок рух рідини сильно утруднюється.

Очевидно, що механізми структуроутворення в кислому, лужному середовищі та за відсутності HCl і NaOH суттєво відрізняються.

Оскільки, як зазначалось, сили відштовхування значною мірою визначаються електростатичною складовою розклинюючого тиску – тобто будовою ПЕШ, було досліджено рН-залежність густини поверхневого заряду і ζ -потенціалу (рис. 2.1). З рисунку 2.1 можна побачити, що суттєве зростання густини поверхневого заряду спостерігається при $\text{pH} > 8$, що супроводжується збільшенням гідратної оболонки навколо наночастинок кремнезему та сил відштовхування між ними. В цій же області рН ми спостерігаємо реопексну або дилатантну поведінку досліджуваних дисперсій нанокремнезему. Треба зауважити, що помітне зростання ефективної в'язкості при дослідженні дисперсій на ротаційному віскозиметрі Реотест 2.1 відбувається при тих значеннях рН, при яких помітно зростає густина поверхневого заряду кремнезему. Це дозволяє припустити, що зростання в'язкості в процесі вимірювання, скоріш пов'язане тим, що в результаті руху відбувається локальне зближення однойменно заряджених частинок, при якому діють сили відштовхування, в результаті чого рух рідини сильно утруднюється.

Таким чином, було виявлено, що ККС в гідродисперсіях вихідного нанокремнезему А-300 за відсутності потенціалвизначаючих електролітів складає 7,5 % мас. Встановлено, що наявність в системі як кислоти так і лугу в дисперсії нанокремнезему перешкоджає гелеутворенню в системі. Гелеутворення при концентрації 7,5 % мас. відбувається лише у вихідній дисперсії із рН 3,7.

Таким чином показано, що значення рН суттєво впливає на електроповерхневі властивості і процеси структуроутворення в гідродисперсіях нанокремнезему. В різних інтервалах рН спостерігається домінуюча роль електростатичного або структурного факторів агрегативної стійкості. В лужному середовищі визначальним є електростатичний фактор і стійкість дисперсних систем може бути описана в рамках класичної теорії ДЛФО. Вміст кислоти сильно впливає на реологічні властивості за рахунок переважаючої ролі структурного фактору

(структури гідратних оболонок навколо наночастинок). Для досліджуваних систем можна виділити три типи різних залежностей зміни ефективної в'язкості з часом. До першого – класично тиксотропних систем – можна віднести вихідну дисперсію кремнезему з концентрацією 7,4 % мас. SiO_2 із значенням рН 3,7; для них характерне зменшення в'язкості із збільшенням швидкості зсуву внаслідок руйнування вихідної структури та збільшення в'язкості при зворотному зменшенні швидкості зсуву внаслідок часткового відновлення структури. До другої групи належить гідродисперсія пірогенного кремнезему у кислому середовищі (при $\text{pH} < 2$, яке нижче за $\text{pH}_{\text{ТЗН}}$). Для них спостерігається зменшення в'язкості із збільшенням градієнту швидкості зсуву як і в попередньому випадку, але при зворотному зменшенні градієнта швидкості збільшення в'язкості, яке відповідає відновленню структури практично не спостерігається. І в третю групу входять всі дисперсії пірогенного кремнезему із $\text{pH} > 9$, для яких характерна реопексна або дилатантна поведінка: при збільшенні градієнту швидкості спостерігається зменшення ефективної в'язкості, потім при постійній максимальній швидкості зсуву спостерігається збільшення ефективної в'язкості. При зворотному зменшенні швидкості зсуву спостерігається помітне збільшення ефективної в'язкості. Очевидно, що механізми структуроутворення в кислому, лужному середовищі та за відсутності HCl і NaOH суттєво відрізняються.

3.3.2. Вплив індиферентних електролітів на формування коагуляційної структури у гідродисперсіях SiO_2

Нанокремнезем широко використовується у водних системах, особливо в медицині [61]. У цьому випадку процеси адсорбції іонів, що відбуваються на поверхні наночастинок кремнезему, можуть відігравати важливу роль у регуляції або міграції іонів металів у біосистемах [321]. Деякі застосування нанокремнезему в медицині базуються на дисперсіях з фізіологічним розчином (0,9 мас.% NaCl) інших буферів. Буферизовані розчини можуть включати різні катіони та аніони, оскільки їх вміст і склад залежать від застосувань. Тому прогнозування поведінки

наночастинок кремнезему у присутності різних електролітів є важливим з практичної точки зору [59, 61, 322].

Механізм впливу на будову ПЕШ, потенціалвизначаючих та індиферентних іонів згідно [320] різний. Як було розглянуто вище, вплив потенціалвизначаючих електролітів пов'язаний в першу чергу з впливом на ступінь дисоціації поверхневих ОН-груп, що відповідно відображається в густині поверхневого заряду. Вплив індиферентних електролітів на процеси структуроутворення пов'язаний у загальному випадку із збільшенням концентрації протиіонів і стисканням подвійного електричного шару, що в свою чергу знижує енергетичний бар'єр, який перешкоджає злипанню частинок. Здатність іоностабілізованих колоїдних дисперсій коагулювати під впливом індиферентних електролітів була відмічена ще першими дослідниками колоїдних систем – Сельмі, Гремом, Борщовим. Вони звернули увагу на те, що коагуляцію здатні викликати всі електроліти. В свою чергу Гарді в 1900 р. виявив, що коагулюючу дію в самому електроліті мають не всі іони, а лише ті, які мають заряд, протилежний до заряду колоїдної частинки. Щодо коагулюючої сили іона, то вона тим більша, чим більша його валентність (правило Шульце – Гарді). Причому це правило не передбачає прямої пропорційності між валентністю іона і його коагулюючою здатністю, яка збільшується значно швидше валентності [320].

Згідно теорії Штерна, перший шар або навіть декілька перших шарів протиіонів притягуються до поверхні дисперсної частинки під впливом як електростатичних так і адсорбційних сил [320]. При введенні електролітів до дисперсій пірогенного кремнезему дифузний шар буде стискатися і все більша кількість протиіонів буде попадати в адсорбційний шар, при чому поступово буде зменшуватися ζ – потенціал.

На розподілення іонів в ПЕШ згідно теорії Штерна сильно впливає природа протиіонів. Товщина дифузного шару і кількість протиіонів (в даному випадку катіонів) в адсорбційному шарі визначається, головним чином, валентністю іона і, відповідно, обумовлюється електростатичними силами. Зрозуміло, що дифузний шар тим тонше і ζ –потенціал тим нижчий, чим більша валентність катіону. При

однаковій валентності катіонів товщина ПЕШ і кількість катіонів у дифузному шарі визначається специфічною адсорбційною здатністю іонів, яка обумовлена поляризованістю і гідратацією. Ці властивості визначаються радіусом катіонів. Велика поляризованість катіона звичайно повинна сприяти зменшенню товщини ПЕШ, оскільки при цьому виникають додаткові адсорбційні сили між твердою фазою і індукованим диполем і, крім того, катіон може підійти ближче до поверхні. Гідратація іонів, як відомо, знижується із збільшенням радіусу катіона. Зниження гідратації іонів повинно сприяти стисненню ПЕШ, так як гідратна оболонка зменшує електростатичну взаємодію між катіоном і поверхнею дисперсної частинки.

Зміни характеристик ПЕШ та заряду поверхні у водних суспензіях, спричинені йоногенними сполуками, сильно впливають на стабільність і структурно-механічні властивості колоїдних систем. Нанокремнезем є зручним об'єктом для вивчення процесів коагуляційного структуроутворення завдяки особливостям морфології та будови поверхні, а саме малим розміром первинних частинок (близько 10 нм) та однорідному розподілу активних центрів поверхні (силанольних груп). Тому в літературі існує великий інтерес до вивчення гідродисперсій нанокремнезему у присутності різних електролітів [322, 323-331].

Властивості гідроколоїдів наночастинок (такі як агрегативна стабільність, в'язкість, мутність, ефекти старіння тощо) залежать також від концентрації та ступеня агрегації, міжчастинкової взаємодії, розподілу частинок за розміром (РЧР) та форми частинок [62, 177, 332]. Процеси формування коагуляційної структури у водних дисперсіях наноксидів визначаються балансом сил міжчастинкових взаємодій, при цьому електростатичні та структурні компоненти розклинюючого тиску відіграють значну роль залежно від структури поверхні частинок та приповерхневого шару. Вплив індиферентних електролітів на процеси формування структури, як правило, обумовлений підвищенням концентрації протиіонів та стисненням ПЕШ, що, в свою чергу, зменшує енергетичний бар'єр, що перешкоджає коагуляції наночастинок. Адсорбція іонів в ПЕШ зумовлена електростатичними силами притягання залежно від їх положення в ліотропних

рядях [266, 314]. У свою чергу, положення рівновалентних іонів у ліотропному ряду визначається їх радіусом та гідратацією. Коагуляція та формування структури в гідродисперсіях пірогенних наноксидів залежать від вищезазначених властивостей. Відомо, що солі відповідно до їх положення в ліотропному ряді мають різну здатність зв'язувати воду та змінювати її структуру та властивості (густина, в'язкість тощо), а для катіонів та аніонів такий вплив є адитивним [313, 314]. Структура гідратних оболонок навколо наночастинок відіграє значну роль у формуванні коагуляційних структур в ліофільних дисперсних системах, включаючи водну дисперсію кремнезему. Отже, космотропний (сприяє утворенню структур) або хаотропний (руйнуючий структуру) вплив електролітів повинен змінювати характеристики коагуляційних контактів між частинками кремнезему. Крім того, електроліти суттєво впливають на електростатичну складову міжчастинкової взаємодії.

Тому метою даної роботи було вивчення впливу індиферентних електролітів з серією різних катіонів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), а також аніонів (Cl^- , I^- , NO_3^-) на утворення коагуляційної структури в розведених вільнодисперсних системах, тобто на агрегацію наночастинок, та на реологічні властивості концентрованих і на процес гелеутворення у концентрованих гідродисперсіях.

Розміри частинок для дисперсії нанокремнезему проводили за допомогою апарату Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) з використанням універсальної занурювальної комірки (ZEN1002) та одноразової полістирольної комірки (DTS0012) для вимірювання дзета-потенціалу, як було описано раніше.

Водні суспензії з дистильованою водою, певною кількістю розчиненої солі (0,001-0,1 М NaCl , NaI , NaNO_3 , LiCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2) та нанокремнезем А-300 обробляли ультразвуком протягом 2 хв за допомогою ультразвукового диспергатора (Sonicator Misonix, потужність 500 Вт і частота 22 кГц). Суспензії витримувались для встановлення рівноваги протягом 24 год.

РЧР щодо інтенсивності розсіяного світла (РЧР_I), числа частинок (РЧР_N) та об'єму частинок (РЧР_V) кремнезему окремо та у присутності електроліту вивчали методом ЛКС, докладно описаним в Розділі 1.

Первинні частинки пірогенного кремнезему непористі, мають сферичну форму та розміри 10-20 нм, на їх поверхні представлений лише один тип функціональних груп – силанольні групи [54, 83, 84]. Однак слід зазначити, що під час пірогенного синтезу первинні частинки кремнезему, як правило, утворюють вторинну структуру - агрегати та агломерати [54, 83]. В основному, взаємодії при утворенні вторинних агрегатів обумовлюються балансом сил притягання Ван дер Ваальса та електростатичного відштовхування [54, 302], а хімічні зв'язки між частинками кремнезему в агрегатах відсутні. Тому ультразвукова обробка водних дисперсій дозволяє легко диспергувати агрегати та агломерати первинних наночастинок: середній ефективний діаметр (D_{ef}) зменшується із часом обробки (рис. 3.21).

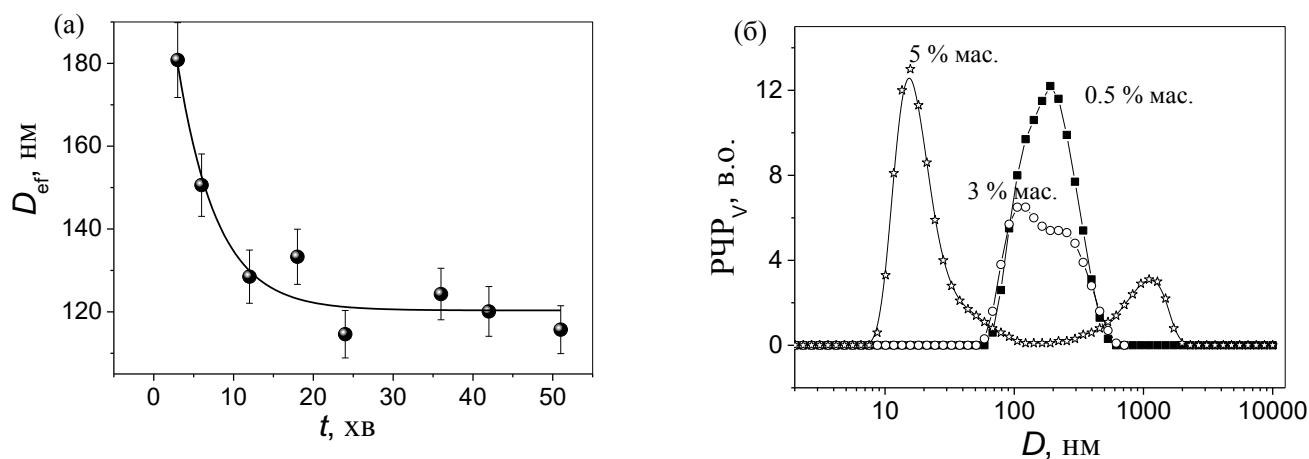


Рис. 3.21. (а) Залежність середнього розміру агрегатів наночастинок (D_{ef}) в гідродисперсії з концентрацією кремнезему 0,5 % мас. від часу ультразвукової обробки та (б) РЧР для гідродисперсій з різною концентрацією SiO_2

Причому, враховуючи, що через високу поверхневу енергію колоїдні системи нестійкі і схильні до вторинної агрегації у водному середовищі, величина D_{ef} залежить не тільки від часу УЗ обробки, але й від концентрації дисперсії, а також від часу витримки дисперсії після обробки. Вторинна агрегація у водному середовищі, так звана коагуляція, відбувається при взаємодії між наночастинами кремнезему в дальньому енергетичному мінімумі через тонкий прошарок води, тобто гідратні оболонки [188, 335]. РЧР у гідродисперсіях нанокремнезему

демонструє максимуми розподілу, що відповідають первинним наночастинкам кремнезему (~ 10 нм), їх агрегатам ($30 \text{ нм} \leq d_v \leq 1 \text{ мкм}$) та агломератам ($d_v > 1 \text{ мкм}$) з основним внеском агрегатів (рис. 3.21б). Бі- та тримодальний розподіл частинок кремнезему у гідродисперсії без додавання будь-якого електроліту спостерігається при різних концентраціях кремнезему (рис. 3.21б). Очевидно, що є окремі первинні частинки (16 нм), їх агрегати та їх агломерати (300-1000 нм) також утворюються в гідродисперсіях. Як можна бачити з рис. 3.21б збільшення концентрації твердої фази в гідродисперсіях нанокремнезему приводить з одного боку до кращої ефективності УЗ обробки з диспергуванням до первинних частинок, а з іншого до формування агрегатів більших розмірів, що відбивається у бімодальному РЧР (рис. 3.21б).

Ступінь агрегації частинок нанокремнезему залежить як від міжчастинкової взаємодії так і від їх взаємодії з дисперсійним середовищем. Додавання електроліту в систему $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ призводить до нерегулярного розподілу заряду та зміни товщини ПЕШ порівняно з системою за відсутності електролітів $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, що помітно впливає на взаємодію між наночастинками кремнезему.

Додавання хлоридів лужних металів призводить до значних змін РЧР у гідродисперсіях нанокремнезему порівняно з вихідними гідродисперсіями за відсутності електролітів (рис. 3.22, 3.23).

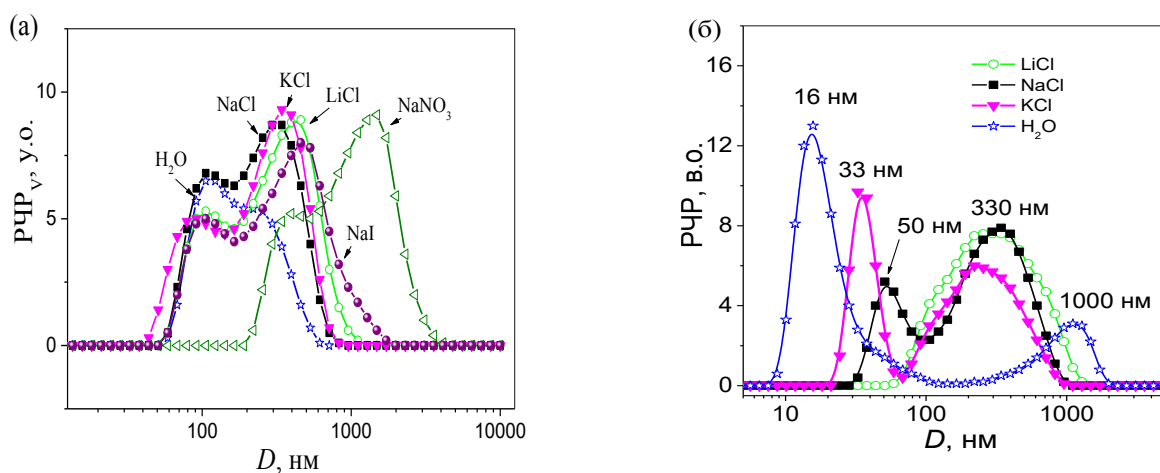


Рис. 3.22. РЧР_V для 3% (а) та 5 % мас. (б) гідродисперсій нанокремнезему у присутності електролітів з різними катіонами та аніонами

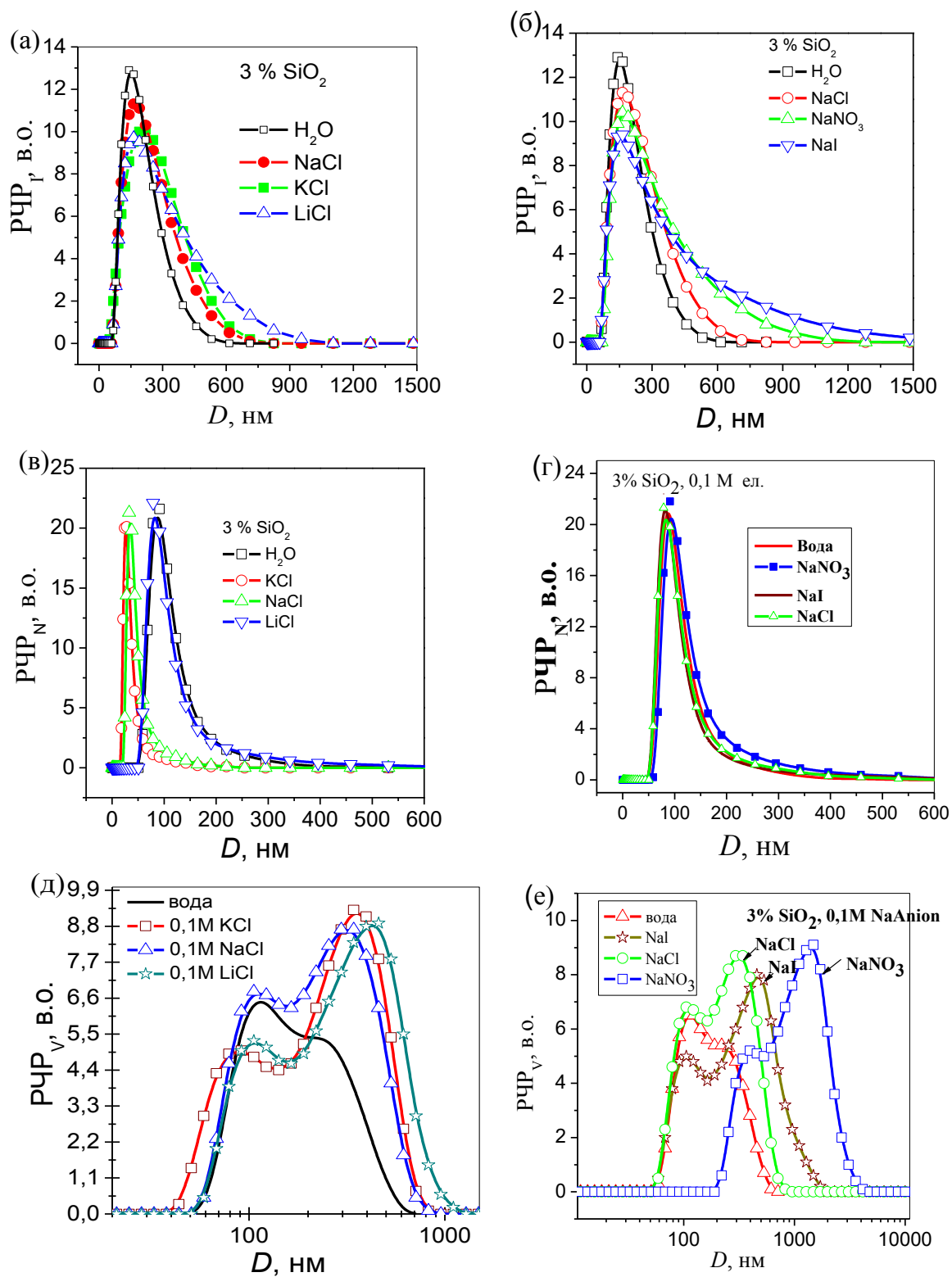


Рис. 3.23. Розподіл частинок за розміром в 3 % мас. дисперсіях кремнезему в присутності електролітів

Розмір агрегатів суттєво залежить від характеру катіонів та особливо аніонів: для хлоридів з різними катіонами $PЧP_V$ близькі, тоді як у присутності $NaNO_3$ вторинні агрегати демонструють найбільший розмір (рис. 3.22, 3.23). Тим не менш, слід зазначити, що розмір агрегатів нанокремнезему збільшується в серії $Li^+ > Na^+ > K^+$, що особливо помітно при 5% дисперсіях. Агрегати розміром менше 330 нм не спостерігаються у присутності більш гідратованих катіонів Li^+ (рис. 3.22).

Зменшення радіусу гідратації катіону призводить до двох явищ: і) перетворення в РЧР з мономодального ($LiCl$) до бімодального ($NaCl, KCl$) профілів розподілу; ii) додавання $NaCl, KCl$ призводить до зміни гідродинамічного діаметру частинок в залежності від радіусу гідратованого катіону: для Na^+ максимум розподілу D_{ef} спостерігається при 50 нм і для K^+ при 33 нм (рис. 3.22б).

Варто зазначити, що додавання солі в систему $SiO_2 - H_2O$ спричиняє руйнування великих агломератів (близько 1 мкм, які спостерігаються в цій системі без будь-яких електролітів) та утворення стійких агрегатів А-300 (330 нм) (рис. 3.22б).

Заряд катіонів має більш виражену дію на агрегацію первинних частинок нанокремнезему, що виражається у більшій величині D_{ef} , і цей вплив зростає із збільшенням концентрації електроліту (рис. 3.24).

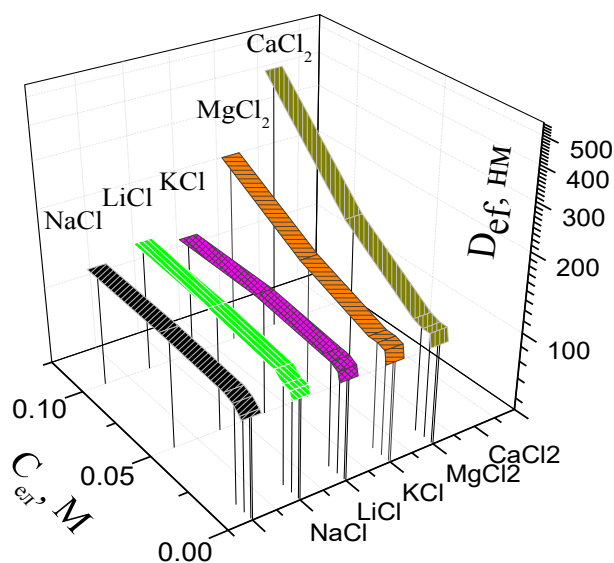


Рис. 3.24. Залежність ефективного діаметра (D_{ef}) агрегатів кремнезему від концентрації хлоридів з різними катіонами

Під час дослідження реологічних властивостей таких складних систем, як структуровані водні дисперсії нанокремнезему, необхідно враховувати комплексний вплив таких факторів, як в'язкість дисперсійного середовища, концентрація твердої фази та коагуляційна взаємодія між частинками.

Як згадувалося вище, і катіони, і аніони можуть мати космотропний або хаотропний характер щодо структури води. На рис. 3.25 показана залежність в'язкості розчинів електролітів у дистильованій воді від концентрації. Як можна бачити, вплив електролітів на в'язкість води значно змінюється: NaNO_3 , NaCl , LiCl збільшують в'язкість, тоді розчинення KCl і NaI , навпаки, призводить до зменшення в'язкості в порівнянні з вихідною дистильованою водою.

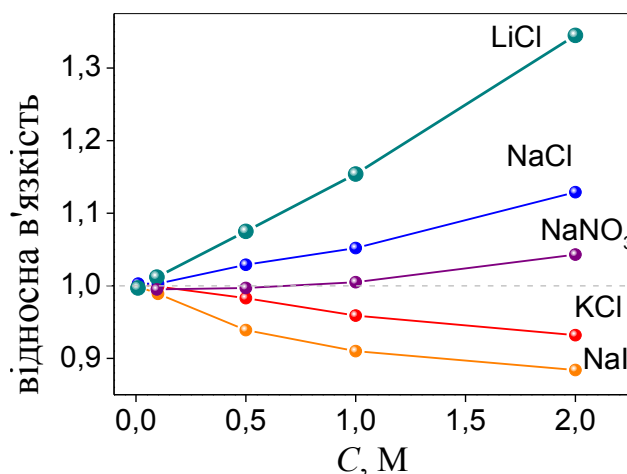


Рис. 3.25. Залежність відносної в'язкості від концентрації індиферентного електроліту в розчині

У гідродисперсіях нанокремнезему ефект в'язкості дисперсійного середовища послаблюється, а вплив коагуляційної взаємодії між частинками на ефективну в'язкість посилюється із збільшенням концентрації твердої фази. При відносно низьких концентраціях твердої фази 3-5% різниця в дії як катіонів, так і аніонів не дуже помітна, хоча в'язкість дисперсій у присутності всіх досліджуваних електролітів вища, ніж для дисперсії нанокремнезему в дистильованій воді.

Зі збільшенням концентрації твердої фази до 7,4 - 10% мас. можна спостегірати помітне збільшення ефективної в'язкості як в присутності хлоридів одно- (Li^+ , Na^+ , K^+) так і двозарядних катіонів (Ca^{2+} і Mg^{2+}) (рис. 3.26), проте в

присутності хлоридів однозарядних катіонів значення ефективної в'язкості гідродисперсій нанокремнезему нижчі і близькі між собою (рис. 3.26).

У присутності солей натрію з різними аніонами ефективна в'язкість гідродисперсій нанокремнезему зростає в ряду $I^- < NO_3^- < Cl^-$ (рис. 3.26). У діапазоні концентрацій 3-9% мас. для всіх досліджуваних дисперсій є типовою тиксотропна поведінка (рис. 3.27), що проявляється в руйнуванні структури дисперсії в процесі реологічних досліджень по мірі збільшення швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) та відновлення її по мірі зменшення швидкості зсуву.

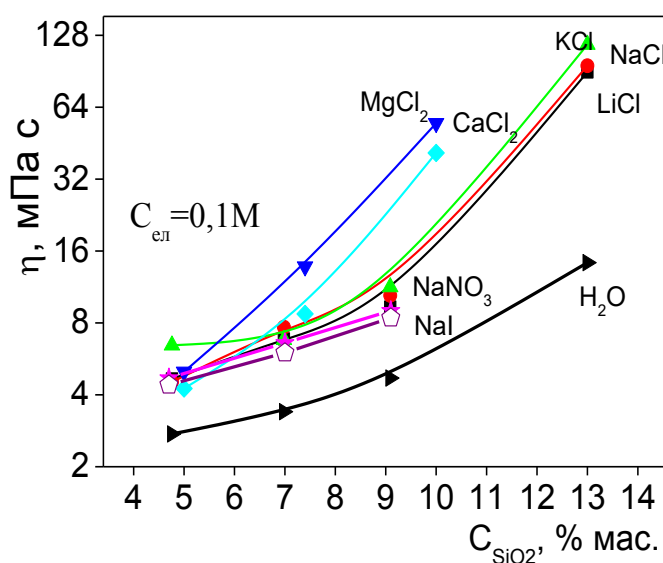


Рис. 3.26. Розподіл частинок за розміром R_{CPV} (а) та D_{ef} (б) в 3 % мас. дисперсії $nSiO_2$ та залежність ефективної η гідродисперсій SiO_2 при $\dot{\gamma} = 1312 \text{ c}^{-1}$ від C_{SiO_2} в присутності 0,1 М індиферентних електролітів

Присутність досліджуваних однозарядних електролітів посилює тиксотропні властивості дисперсій пірогенного кремнезему при концентраціях від 3 % мас. до 9 % мас. (рис. 3.27). Тиксотропні властивості можна оцінити за формою петлі гістерезису (рис. 3.27): якщо швидкість відновлення зв'язків між частинками низька, петля гістерезису відкрита. При концентрації кремнезему більше 9 % мас. у присутності електролітів спостерігається реопексія, тобто ефективна в'язкість не зменшується через руйнування структури під час вимірювання, а збільшується за рахунок утворення більшої кількості коагуляційних контактів між частинками (рис. 3.28). Така реопексна поведінка спостерігається для дисперсій з концентрацією

13 % мас. в присутності всіх досліджуваних однозарядних електролітів, тобто збільшення в'язкості у часі в процесі механічного перемішування при дослідженнях на ротаційному віскозиметрі.

В присутності двохзарядних електролітів поява реопексної поведінки спостерігається вже при концентрації твердої фази в дисперсії 9 % мас. (рис. 3.29).

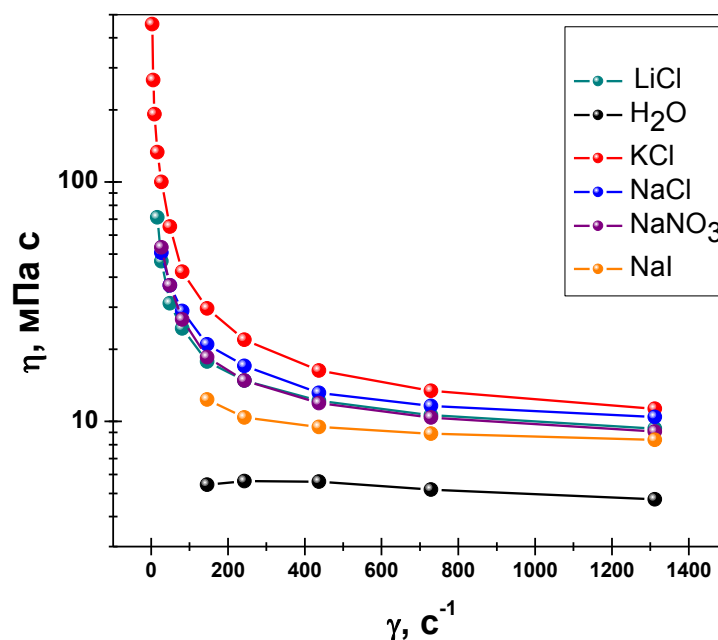


Рис. 3.27. Залежність в'язкості 9% дисперсій нанокремнезему від градієнту швидкості зсуву у воді та розчинах електролітів

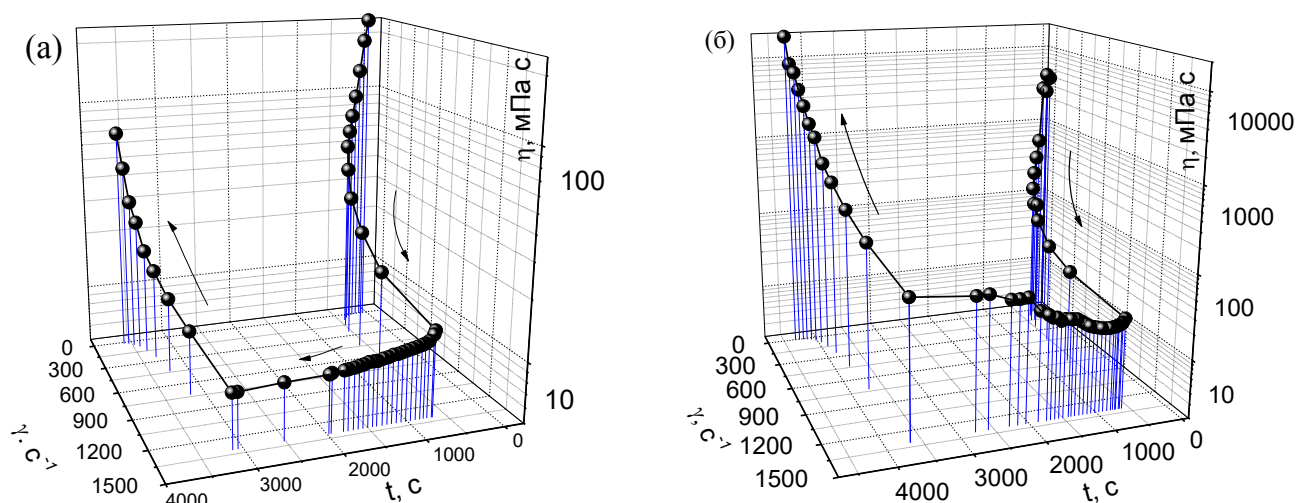


Рис. 3.28. Залежність в'язкості від градієнту швидкості в часі для 9 % мас. (а) та 13 % мас. (б) дисперсії нанокремнезему в 0,1 М розчині LiCl

Для дисперсій нанокремнезему, приготованих у дистильованій воді без електролітів, критична концентрація гелеутворення становить 7,5 мас. %, тому нижче цієї концентрації гелеутворення не відбувається, і системи залишаються вільно диспергованими. Для дисперсій нанокремнезему в присутності індиферентних електролітів гелеутворення відбувається при концентрації 3% мас. Тобто критична концентрація гелеутворення знижується в присутності всіх досліджуваних електролітів порівняно з вихідними дисперсіями в дистильованій воді. Час гелеутворення суттєво залежить від концентрації дисперсії (рис. 3.29).

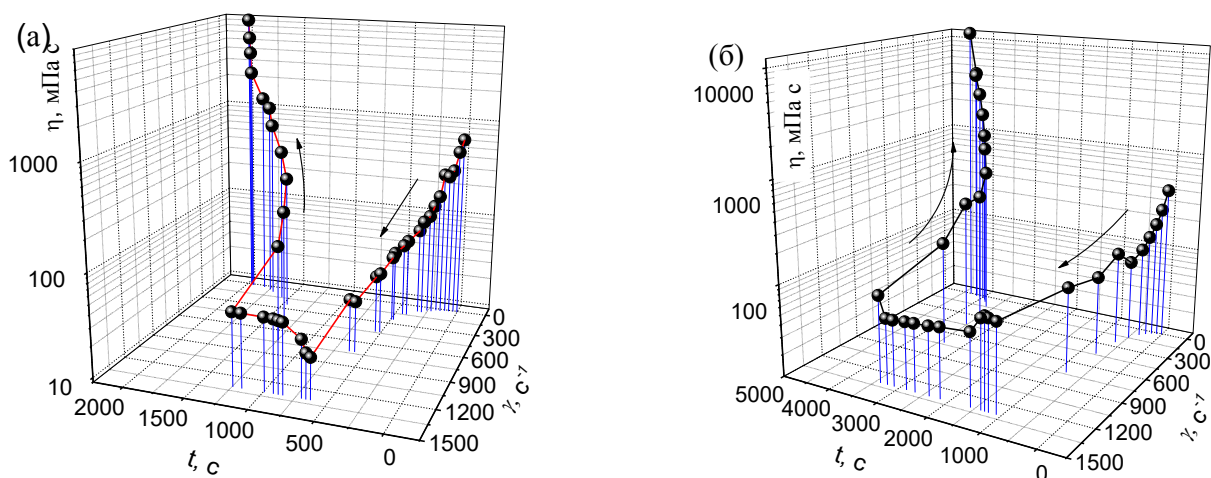


Рис. 3.29. Залежність в'язкості від градієнту швидкості в часі для 9 % мас. дисперсії нанокремнезему в 0,1 М розчині CaCl_2 (а) та MgCl_2 (б)

Таким чином, при концентрації 13% мас. гелеутворення в дисперсіях кремнезему у дистильованій воді (без солі) відбувається досить повільно: час втрати легкоплинності становить 170 годин. Однак, як видно з рис. 3.30, у присутності всіх досліджених електролітів гелеутворення протікає значно швидше і при концентрації нанокремнезему 13% мас. формування гелеподібної структури відбувається протягом 10-20 годин.

Таким чином, було досліджено вплив індиферентних електролітів (NaCl , KCl , LiCl , NaI , NaNO_3 , CaCl_2 та MgCl_2), які зумовлюють адсорбцію катіонів у подвійному електричному шарі (ПЕШ), на агрегацію, гелеутворення та реологічні властивості водних дисперсій нанокремнезему. Показано, що всі досліджені індиферентні електроліти посилюють взаємодію між наночастинками у

гідродисперсіях нанокремнезему за допомогою коагуляційного механізму. Причому вплив досліджених електролітів на в'язкість води у розчинах корелює з їх космотропним або хаотропним впливом на структуру води: LiCl, NaCl та NaNO₃ збільшують в'язкість розчинів, тоді як NaI та KCl знижують.

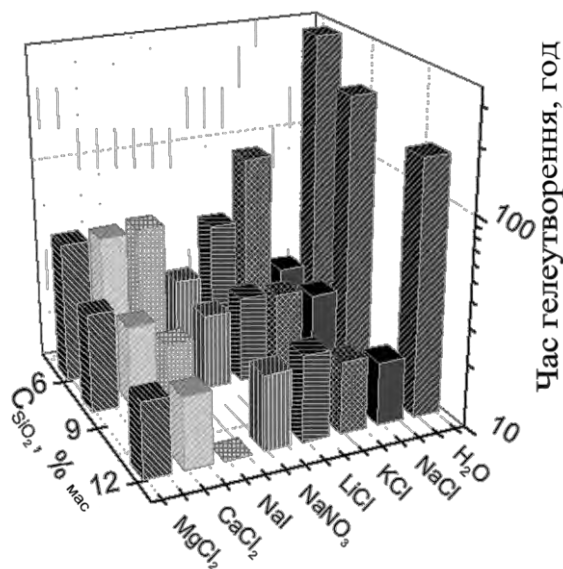


Рис. 3.30. Час гелеутворення

Критична концентрація та час гелеутворення зменшуються у присутності всіх індиферентних електролітів, тоді як ефективна в'язкість дисперсій та середній розмір частинок (D_{ef}) зростають у ряду хлоридів: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$, який відповідає збільшенню радіуса катіону та зменшенню його гідратної оболонки. Наявність аніонів також суттєво впливає на D_{ef} і в'язкість, а для солей натрію в'язкість зростає в ряду $I^- < NO_3^- < Cl^-$, який відповідає збільшенню гідратної оболонки. Тобто усі досліджені індиферентні електроліти призводять до збільшення гідродинамічного діаметру частинок у дисперсіях нанокремнезему, причому катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} з подвійним зарядом відповідно мають більш сильний ефект ніж однозарядні. Таким чином, на процеси формування структури в гідродисперсіях нанокремнезему впливають як катіони, так і аніони, але механізм їх впливу різний. Наявність електролітів у гідродисперсіях кремнезему призводить до посилення їх тиксотропних властивостей (тобто здатності відновлювати зруйновану структуру) і при концентрації понад 9 % мас. дисперсії набувають реопексних властивостей.

РОЗДІЛ 4

ВЗАЄМОДІЯ ВИХІДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ НАНООКСИДІВ З ПОЛЯРНИМИ ТА НЕПОЛЯРНИМИ РІДИНАМИ В ПРОЦЕСІ ІМЕРСІЙНОГО ЗМОЧУВАННЯ

4.1. Вступ. Загальні уявлення про гідрофільність/гідрофобність, взаємодія з рідинами високодисперсних матеріалів.

Наявність специфічних функціональних груп на твердій поверхні оксидів та композитів на їх основі визначає взаємодію цієї поверхні з молекулами газової фази при адсорбції або рідкої фази при змочуванні. Вивчення закономірностей цієї взаємодії є необхідним для успішної розробки нових функціональних матеріалів з передбачуваними поверхневими властивостями для адсорбції, каталізу, адгезії та синтезу поверхневих покриттів. Особливості таких взаємодій визначаються закономірностями міжмолекулярної взаємодії загалом та балансу сил взаємодії між двома або трьома фазами.

В залежності від кількості фаз, що приймають участь в процесі, змочування може бути контактним або імерсійним [336-339]. Найбільш загальним випадком є контактне змочування, в якому приймають участь 3 фази: тверде тіло-газ-рідина. У випадку плоских поверхонь, що контактують з рідиною їх параметри змочування характеризуються контрактним кутом змочування між поверхнями твердого тіла та рідини на межі з повітрям або інертним газом чи насиченими парами. Значення контактного кута змочування для води більше 90 характеризує поверхню як гідрофобну [336]. До контактного змочування відноситься також процес капілярного просочування [340-344], для характеристики якого застосовують підхід визначення швидкості змочування полярними та неполярними рідинами та кількість поглинутої рідини [340-344]. Саме рівновага між трьома фазами визначає параметри контактного змочування, і наявність повітря в процесі відіграє значиму роль для розуміння механізмів та варіювання гідрофобних/гідрофільних властивостей поверхонь. В імерсійному (занурювальному) змочуванні приймають

участь тільки дві фази, що визначає особливості процесу і дозволяє його змодельовати з точки зору інтенсивності взаємодії між молекулами рідини і функціональними групами поверхні твердого тіла.

Згідно молекулярної теорії змочування у схематичному випадку межу розподілу фаз можна розглядати як сукупність молекул, які відповідають функціональним групам на твердій поверхні з одного боку та молекулам газу або рідини з іншого боку [117, 119, 192, 156, 345-365]. Особливості імерсійного змочування визначаються фізико-хімічними взаємодіями на межі розподілу фаз. Інтенсивність цих взаємодій в умовах змочування шляхом занурення порошків (імерсійного змочування) характеризується теплою занурення (Q) [366-371]. Змочування пласкої поверхні характеризується контактним кутом: кутом між поверхнями рідини та твердої речовини на межі з навколишнім середовищем [336].

При імерсійному змочуванні зниження вільної енергії Гіббса (поверхневої енергії, γ) внаслідок заміни межі розподілу фаз тверде тіло/газ на тверде тіло/рідина супроводжується виділенням тепла, кількість якого визначається інтенсивністю взаємодії молекул рідини з поверхнею твердого тіла та площею взаємодії.

В процесі змочування реалізуються різні типи міжмолекулярних взаємодій: від універсальних неспецифічних міжмолекулярних взаємодій [117, 119, 192, 156, 345-365, 372, 373], що виникають у всіх випадках у різній мірі, до різних специфічних взаємодій, оскільки спостерігаються такі взаємодії, як орієнтаційні електростатичні взаємодії, водневий зв'язок та утворення комплексів переносу заряду, як і комплексів обміну лігандів. Найпростіший випадок міжмолекулярних взаємодій - це універсальне неспецифічне дисперсійне притягання, викликане коливаннями електронної густини у системах, що взаємодіють. Тому дисперсійна взаємодія зростає зі збільшенням поляризованості партнерів. Якщо молекула компонента та/або адсорбент має йони, жорсткі диполі, квадруполь тощо, неспецифічна взаємодія може також включати комбінацію дисперсійного та електростатичного поляризуючого або індукованого притягання [119, 156]. Дисперсійне притягання відбувається в будь-якому процесі адсорбції або змочування. Однак його відносний внесок у загальну взаємодію може бути значним

або незначним залежно від внеску електростатичної індукованої взаємодії та інших видів взаємодії. Енергія інших типів полярних взаємодій, включаючи взаємодію електростатичної орієнтації, водневий зв'язок та інші взаємодії типу донор-акцептор, значно вища, ніж внесок дисперсійного компонента, і вони є визначальними. Таким чином, якщо енергія дисперсійної взаємодії становить 1–3 кДж/моль, енергія водневого зв'язку коливається від 0,84 до 167 кДж/моль [374, 375].

Залежно від природи твердої поверхні та рідини, що взаємодіє з нею, взаємозв'язок між полярною та неполярною взаємодією визначатиме теплота занурення [366-371]. Основа молекулярної теорії змочування складається з концепцій молекулярних взаємодій твердої речовини зі змочувальною рідиною поблизу поверхні. Відповідно до молекулярної теорії змочування [117, 119, 192, 156, 345-365, 376], міжфазна енергія розглядається як міра балансу дисперсійної (d) та недисперсійної (полярної, p) міжмолекулярних взаємодій, і внесок цих взаємодій розглядається сумісно: $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$.

Ребіндер [377] запропонував використовувати як міру гідрофільності твердої поверхні так званий індекс гідрофільності: співвідношення теплоти занурення в полярну воду до тепла занурення в неполярну рідину. Однак необхідно врахувати всю різноманітність елементів міжмолекулярної взаємодії для об'єктивної оцінки показника гідрофільності K_h , оскільки вони можуть відрізнятися для полярних та неполярних рідин різного характеру.

Для матеріалів з різним характером поверхні було відмічено співвідношення теплоти занурення з величиною змоченої поверхні, тобто з масою зразка та його питомою площею поверхні [378–380], а також її залежність від наявності полярних функціональних груп на їх поверхні та їх концентрацію [373, 381–386]. Кореляція між поверхневою енергією Гіббса твердого тіла, визначеною за допомогою вимірювання кута контакту, та калориметрично вимірюваною теплотою занурення на одиницю площі була зазначена в [387]. Було показано [388], що тепло занурення поверхні гідратованого аморфного кремнезему в нормальні аліфатичні спирти і

вуглеводні не залежить від кількості атомів вуглецю в молекулах, але наявність полярної функціональної групи ОН у структурі спирту призводить до більш високої теплоти занурення порівняно з насиченими вуглеводнями. Більшість досліджуваних матеріалів, таких як активоване вугілля та глини, мають широке розмаїття та різне співвідношення різних типів діючих поверхневих ділянок, що ускладнює інтерпретацію даних. Вивчення теплоти занурення для модельної системи з рівномірною структурою поверхні та можливістю регулювання концентрації активних ділянок поверхні є перспективним для розуміння механізму процесу та кількісної оцінки ентальпії як функції природи ділянок поверхні. Пірогенний кремнезем (нанокремнезем) відповідає основним вимогам до високодисперсних систем, забезпечуючи можливість контролювати концентрацію та характер поверхневих функціональних груп.

По-перше, він має високу питому поверхню, по-друге, він характеризується наявністю лише двох типів поверхневих ділянок – силанольних груп та силоксанових містків [59, 65, 70, 308].

Силоксанові мостики не виявляють гідрофільних властивостей під час контакту з водою [59, 65, 389, 390]. У той же час силанольна група є гідрофільною та полярною [59, 156, 389-395]. Багато дослідників відзначають кореляцію гідрофобності поверхні та теплоти занурення кремнезему у воду з концентрацією на поверхні полярних ОН груп [59, 389-393]. Такі компоненти теплоти замочування, як дисперсійні сили, гідратація полярних ділянок поверхні та дисоціація поверхневих груп, були зазначені в [391]. Силанольні групи поверхні кремнезему можуть бути заміщені іншими функціональними групами, наприклад, неполярними метильними групами [59, 391–395].

В даному розділі розглянуті результати досліджень впливу модифікування поверхні кремнезему функціональними групами, гостьовими оксидами, гідрофільними або гідрофобними полімерами, а також наногідроксіпатитом на їх гідрофільні/гідрофобні властивості та взаємодію з полярними та неполярними рідинами в процесі імерсійного змочування. Модифікування кремнезему іншими гостьовими оксидами, як пірогенним методом так і методом осадження, приводить

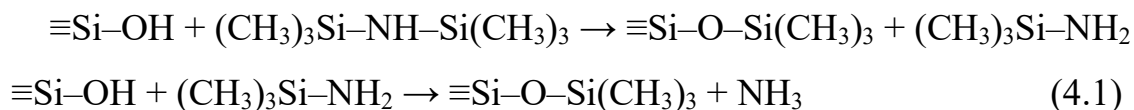
до появи таких гідрофільних поверхневих груп як термінальні або місткові ОН-групи з іншою полярністю та концентрацією, ніж у кремнезема, що обумовлює зміни взаємодії їх поверхні з полярними та неполярними рідинами.

4.2. Вплив модифікування поверхні SiO₂ триметилсилільними (ТМС) групами на гідрофільні/гідрофобні властивості

Природа поверхні твердих тіл, що характеризується наявністю певних функціональних груп на межі розділу фаз, визначає взаємодію цієї поверхні з молекулами газової фази при адсорбції або рідкої фази при змочуванні. Вивчення закономірностей такої взаємодії є необхідним для успішного отримання нових функціональних матеріалів з прогнозованими поверхневими властивостями для адсорбції, каталізу, адгезії, синтезу поверхневих покриттів. Така взаємодія базується на законах міжмолекулярної взаємодії в цілому, при цьому поверхня твердого тіла може бути представлена як набір молекул, яким відповідають функціональні групи, що взаємодіють з молекулами газу або рідини.

Для досліджень було обрано пірогенний кремнезем марки А-300 виробництва Калуського експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України з питомою поверхнею 302 м²/г. Модифікування проводили рідкофазним методом з використанням гексаметилдисилазану (ГМДС) як модифікуючого агенту. Як розчинник використовували гексан (х.ч.). Змінюючи концентрацію ГМДС у гексані, регулювали ступінь модифікування поверхні. Кремнезем занурювали в розчин ГМДС у гексані з максимальним збереженням вихідної структури. Проводили адсорбцію ГМДС на поверхні кремнезему з розчину гексану при кімнатній температурі, а потім, після висушування і видалення гексану, зразки нагрівали до 130-150 °С протягом 6 годин для забезпечення перебігу реакції. Реакція поверхневих силанольних груп кремнезему з гексаметилдисилазаном перебігає у дві стадії, і внаслідок донорних властивостей азоту аміногрупи, відбувається вже при температурі 110 °С. Тому, виходячи з наведеної в літературі концентрації силанольних груп на поверхні 2,25-2,5 ммоль/м², і визначеної нами питомої поверхні пірогенного кремнезему була

розрахована кількість гексаметилдисилазану для проведення повного і часткового модифікування поверхні кремнезему за стехіометрією реакції:



Як зазначено в літературі поверхня кремнезему містить 2,25 - 2,5 мкмоль/м² силанольних груп [59, 156, 346, 395]. Попередньо розраховану кількість ГМДС для повного і часткового модифікування поверхні кремнезему визначали на основі стехіометрії реакції за концентрацією вільних силанольних груп на поверхні кремнезему і площею поверхні пірогенного кремнезему, що використовувався в цій роботі (табл. 4.1). В реакції (20) відбувається заміщення водню поверхневих силанольних груп на триметилсилільні (ТМС) групи. Для контрольованої зміни ступеню модифікування додавали в реакційну суміш різні кількості ГМДС. Схеми будови поверхні вихідного пірогенного кремнезему (а), поверхні пірогенного кремнезему з частковим (б) і повним (с) заміщенням водню силанольних груп на ТМС групи наведено на рис. 4.1.

Таблиця 4.1

Інтегральні інтенсивності смуг ІЧ-спектрів модифікованих кремнеземів та розраховані за ними ступені заміщення ОН-груп на ТМС групи

Зразок	ГМДС/SiO ₂ , [*] ммоль/Г	I ₃₇₅₀	I ₂₉₆₆	I ₁₈₆₅	I ₃₇₅₀ /I ₂₉₆₆	Θ	S, м ² /Г	K _n
SiO ₂	0	8,46	0	11,21	-	0	291	2,41
Si1	0,0315	7,43	1,18	13,78	6,297	0,070	282	2,41
Si2	0,063	5,57	1,81	10,63	3,077	0,138	275	2,35
Si3	0,126	3,97	3,81	10,30	1,042	0,300	270	2,20
Si4	0,173	6,01	6,26	11,89	0,960	0,427	274	2,12
Si5	0,221	2,75	8,21	12,54	0,335	0,531	250	1,88
Si6	0,268	5,21	10,82	14,07	0,482	0,624	245	1,61
Si7	0,350	0,61	12,46	11,30	0,049	0,894	250	0,43
Si8	0,689	0	20,48	16,61	0	1,0	246	0,42

Примітка. * – Кількість ГМДС в реакційній суміші на 1 г SiO₂

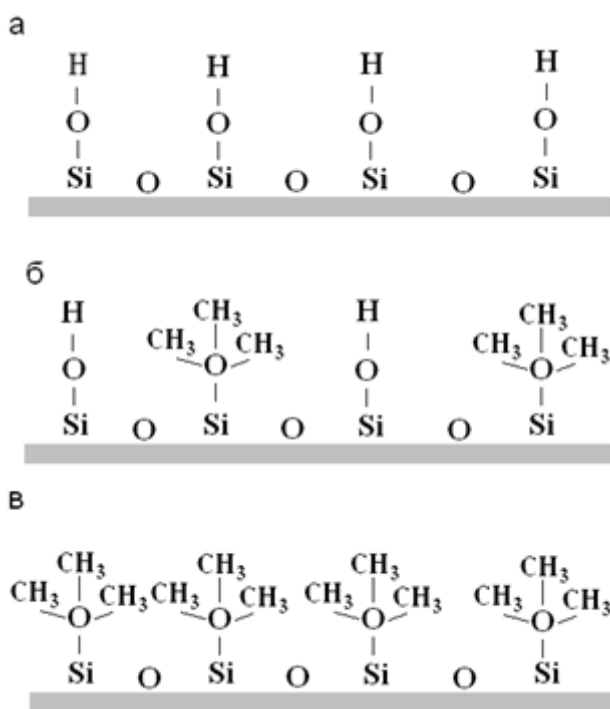


Рис. 4.1. Схема часткового і повного модифікування поверхні кремнезему ТМС групами

Ступінь модифікування поверхні кремнезему ТМС групами визначали за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії). Для реєстрації ІЧ-спектрів використовували спектрофотометр Спекорд М80 з діапазоном хвильових чисел 4000-200 см^{-1} . Для реєстрації ІЧ-спектрів зразки пресувалися в пластинки розміром 28×8 мм і масою приблизно 25 мг. Ступінь модифікування визначали за формулою $\theta = \theta_{\max} D_x / D_{\max}$, де D_x і D_{\max} – інтегральна густина аналітичного піку в області 2968 см^{-1} досліджуваного зразка і зразка з максимальним прищепленням CH_3 груп відповідно, θ_{\max} – максимальний ступінь модифікування (прийнятий за 1,0). Питому поверхню отриманих зразків визначали методом низькотемпературної десорбції аргону. Для досліджування теплот змочування було обрано такі рідини: триетиламін (ТЕА), ацетонітрил, ізопропиловий спирт, дистильована вода, гексан, декан (всі х.ч.)

Вимірювання теплот змочування водою та деканом проводили методом мікрокалориметрії з використанням калориметру ДАК-1 типу Кальве. Зразки для досліджень готувались методом вакуумування і одночасного прожарювання в

спеціальних ампулах при температурі 130 °С протягом двох годин для видалення фізично сорбованої води, після чого ампули запаювали та поміщали в комірки калориметра з водою або деканом. Маса зразків в ампулі складала 0,1 г, рідину для змочування (воду або декан) зразку брали в кількості 3 мл. Для кожного зразку проводили по 2-3 паралельних вимірювання та розраховували середнє значення теплоти змочування водою або деканом. Помилка вимірювання складала не більше 5 %.

На рис. 4. 2 наведено ІЧ-спектри кремнеземів, модифікованих ТМС групами шляхом хімічної реакції кремнезему з ГМДС.

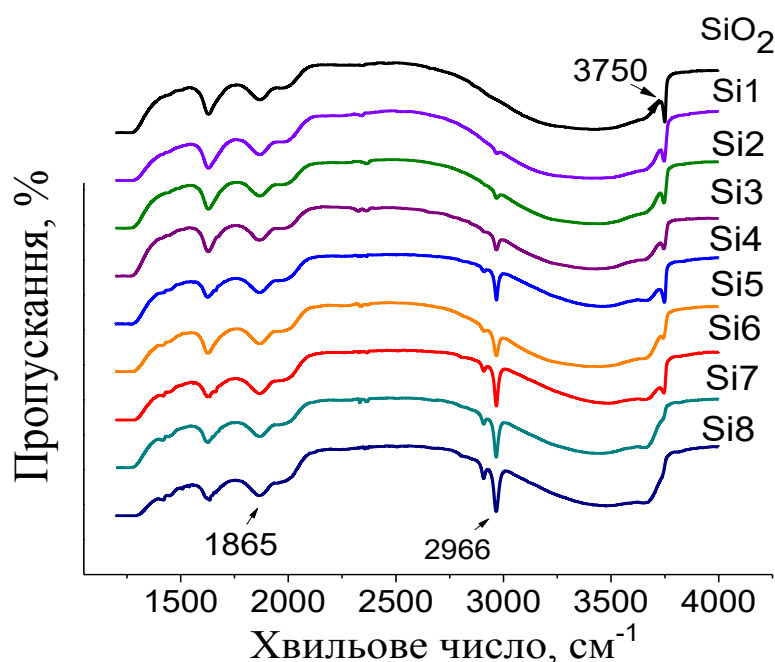


Рис. 4.2. ІЧ-спектри вихідного SiO_2 та з різним ступенем заміщення Si-OH на ТМС-групи

В ІЧ-спектрах зразків модифікованого ТМС групами кремнезему збільшення інтенсивності смуги поглинання 2966 cm^{-1} (рис. 4.2), яка відповідає коливанням С-Н-зв'язків прищеплених до поверхні кремнезему ТМС груп, корелює зі збільшенням кількості ГМДС в реакційній суміші (табл. 4.1). Оскільки в результаті реакції відбувається заміщення водню силанольних груп на ТМС групи, відповідно знижується інтенсивність смуги поглинання 3750 cm^{-1} , яка відповідає коливанням О-Н-зв'язків поверхневих силанольних груп кремнезему (рис. 4.2). Ступінь модифікування поверхні вихідного кремнезему визначався за зміною інтегральної

інтенсивності смуг 2966 см^{-1} (I_{2966}) та 3750 см^{-1} (I_{3750}). Оскільки побічні продукти реакції з ГМДС легколеткі і видаляються при температурі прогріву реакційній суміші $130\text{ }^\circ\text{C}$, то збільшення інтегральної інтенсивності смуги 2966 см^{-1} можна віднести тільки до прищеплених на поверхні метильних груп. Інтегральна інтенсивність смуги 3750 см^{-1} пропорційна кількості полярних силанольних груп на поверхні, а I_{2966} відповідає кількості неполярних гідрофобних CH_3 -груп. Оскільки кількість кремнезему в досліджуваних зразках могла різнитися, то визначені інтегральні інтенсивності смуг 2966 см^{-1} та 3750 см^{-1} було нормовано за смугою 1865 см^{-1} , що відповідає обертону зв'язку Si-O і визначається загальним вмістом кремнезему у досліджуваному зразку.

За співвідношенням I_{2966}/I_{1865} визначено ступінь покриття поверхні ТМС групами (Θ), приймаючи, що $\Theta=1,0$ для зразка, в ІЧ-спектрі якого не спостерігалось смуги 3750 см^{-1} внаслідок повного заміщення поверхневих силанольних груп на ТМС. В табл. 4.1 наведено величини інтегральних інтенсивностей, їх співвідношення та ступені покриття поверхні зразків ТМС групами в залежності від кількості доданого в реакційну суміш ГМДС. Ступінь покриття поверхні виявився дещо меншим за розрахований за стехіометричним співвідношенням. Повного покриття поверхні триметилсилільними групами вдається досягти тільки при значному надлишку ГМДС в реакційній суміші. Екстраполяція лінійної Θ від співвідношення ГМДС/ SiO_2 в реакційній суміші до значення 1,0, що відповідає повному заміщенню силанольних груп на ТМС, дозволяє визначити вихідну концентрацію ОН-груп в досліджуваному пірогенному кремнеземі (рис. 4.3). Вона дорівнює 0,8 ммоль ОН-груп на 1 г SiO_2 , що відповідає літературним даним.

Для модифікованих ТМС групами кремнеземів спостерігається тенденція до зменшення величини питомої поверхні зі збільшенням ступеню покриття поверхні ТМС групами (табл. 4.1). Проте таке зниження досить незначне: величина питомої поверхні зменшується на 15 % при повному покритті поверхні метильними групами.

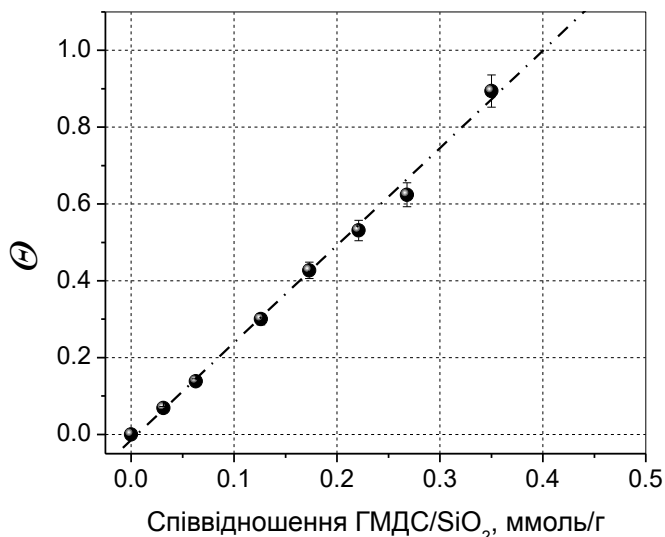


Рис. 4.3. Залежність ступеню модифікування поверхні кремнезему ТМС групами від співвідношення ГМДС/SiO₂ в реакційній суміші

На рис. 4.4 наведено типові диференційні криві змочування кремнезему з різним ступенем модифікування, що були отримані при змочуванні ТЕА, ацетонітрилом, ізопропиловим спиртом та водою. Слід зауважити, що площа під цими кривими пропорційна теплоті, що виділяється в процесі змочування. Теплові ефекти змочування завжди екзотермічні. З точки зору термодинаміки, зниження вільної енергії Гіббса системи відбувається за рахунок зміни поверхні розділу фаз з «тверде тіло/газ» на «тверде тіло/рідина». При змочування шляхом занурення досліджувана система складається тільки з конденсованих фаз, отже, зміна ентальпії системи корелює зі зміною поверхневої енергії і може бути показником цієї зміни [345-347]. Таким чином, піки, наведені на рис. 4.4, є екзотермічними і мають характерну форму, причому тепловий ефект змочування є пропорційним площі під кривою залежності електричного сигналу від часу. Для отриманих піків змочування характерне різке зростання в перші 1,5 - 2 хв. до досягнення максимуму з подальшим повільним зниженням, що характеризує динаміку зволоження. Динаміка змочування всіх зразків подібна, оскільки для дослідження було обрано непористий кремнезем, а модифікування поверхні не приводить до зміни його морфології. Проте зміна природи поверхні при модифікуванні призводить до помітного впливу на величину теплот змочування полярними рідинами.

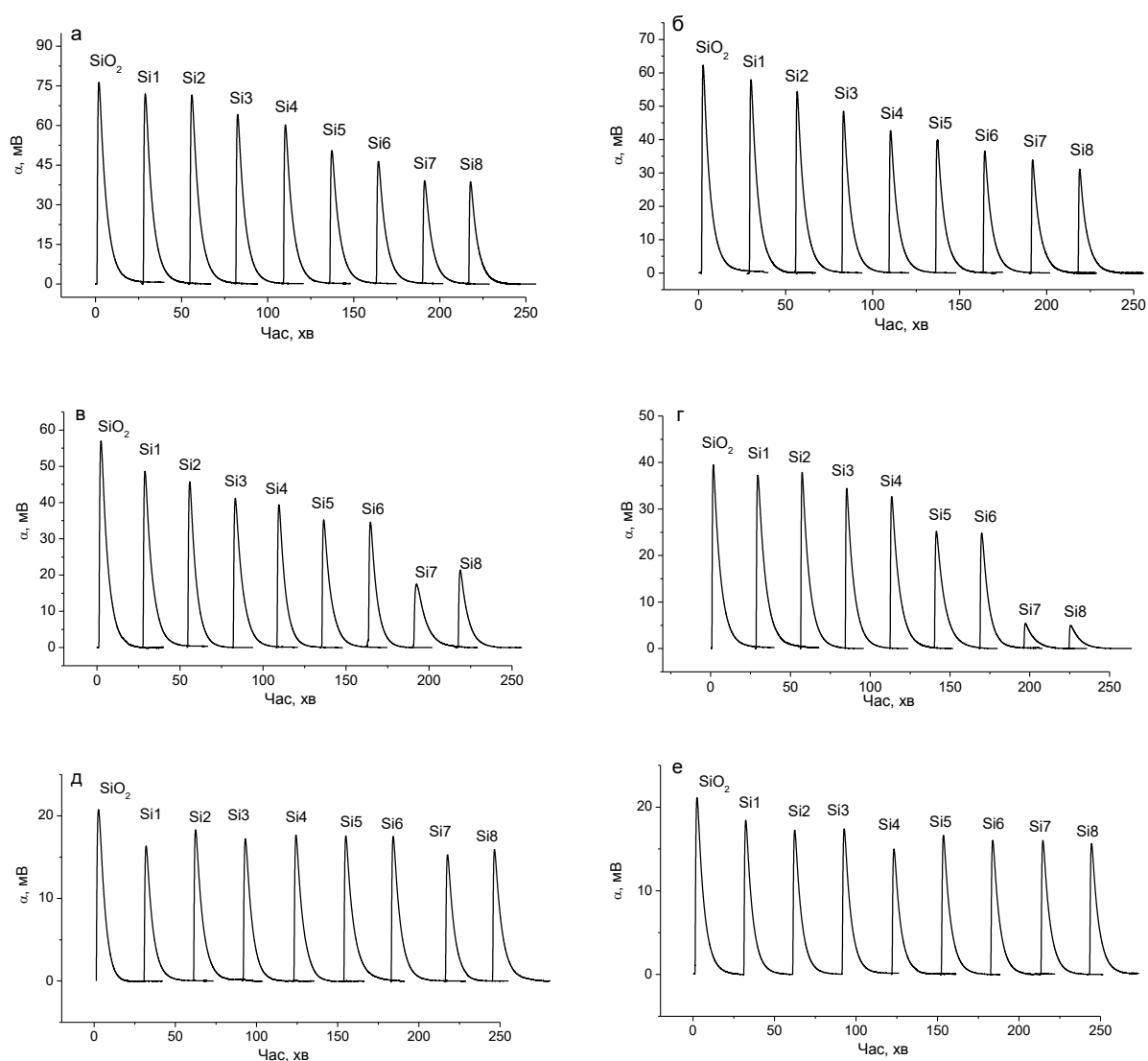


Рис. 4.4. Диференційні піки реєстрації термічних ефектів змочування SiO₂ з різним ступенем модифікування ТМС полярними та неполярними рідинами: ТЕА (а), ацетонітрилом (б), ізопропиловим спиртом (в), водою (г), гексаном (д) та деканом (е)

Інтенсивності піків теплового ефекту змочування для всіх досліджених полярних рідин значно зменшується зі збільшенням ступеня модифікування поверхні неполярними ТМС групами (рис. 4.4 а-г). Такого значного зниження не відмічено при змочуванні модифікованого кремнезему неполярними рідинами гексаном і деканом (рис. 4.4 д,е).

Інтегрування таких піків дозволяє визначити повний тепловий ефект процесу змочування. На рис. 4.5 наведено інтегральні теплоти змочування модифікованого кремнезему полярними рідинами.

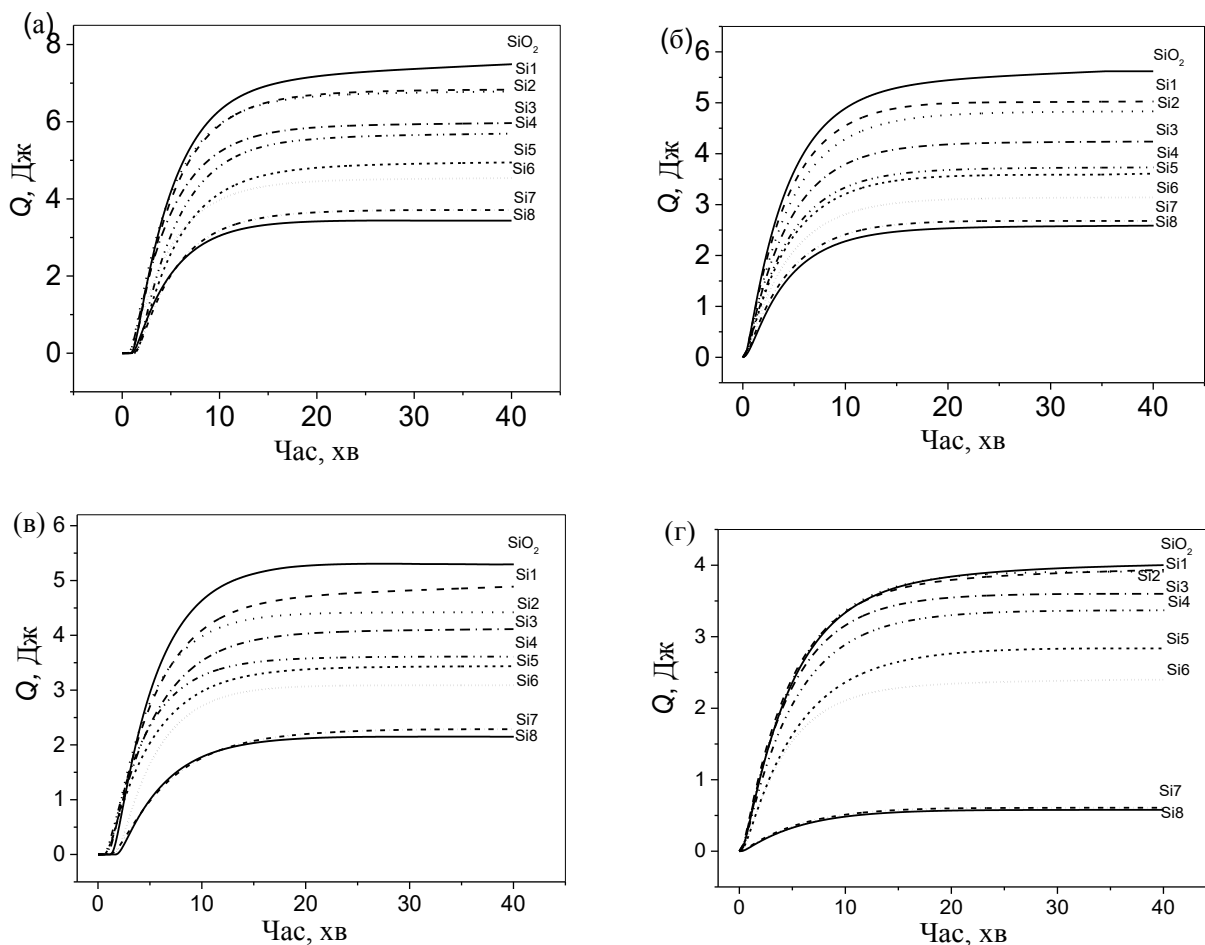


Рис. 4.5. Залежність інтегральних теплот змочування від часу для полярних рідин: ТЕА (а), ацетонітрилу (б), ізопропилового спирту (в) та води (г)

За даними, наведеними на рис. 4.5, можна відзначити як тенденцію до зменшення величини теплового ефекту змочування зі збільшенням ступеня модифікування поверхні кремнезему ТМС групами, так і зменшення швидкості змочування, що виражається в зменшенні нахилу початкової ділянки кривої. Таке зменшення швидкості змочування полярними рідинами при збільшенні ступеня модифікування поверхні ТМС групами свідчить про зниження інтенсивності взаємодії полярних рідин з модифікованою поверхнею, оскільки морфологія зразків залишається незмінною. Протягом перших 2 - 3 хвилин процесу виділяється 50-60% тепла від усього теплового ефекту процесу (рис. 4.5). У літературі [396]

відмічено, що при вимірюванні теплоти адсорбції води на силікатах кількість теплоти, що виділяється при адсорбції моношару становить 50-60 %, а 40-50 % теплоти виділяється при формуванні наступних шарів рідини на поверхні твердого тіла. Очевидно, що при імерсійному змочуванні модифікованого SiO_2 має місце такий же ефект. Як видно з рис. 4.5 найбільший тепловий ефект змочування спостерігається при змочуванні модифікованого кремнезему ТЕА, а найменший – водою.

Для чисельної оцінки теплот змочування отримані інтегральні теплоти змочування були нормовані на 1 г і 1 м^2 поверхні зразків. Залежність теплоти змочування нормованої на 1 г зразка від ступеню модифікування поверхні наведено на рис. 4.6а.

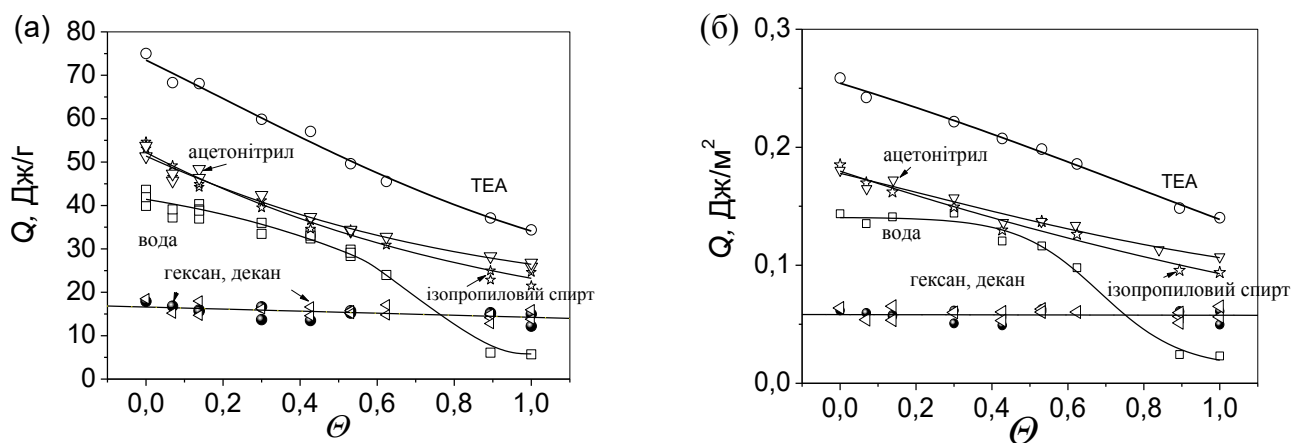


Рис. 4.6. Залежність теплот змочування, нормованих на 1 г зразка (а), і теплот змочування, нормованих на 1 м^2 поверхні зразка (б), від ступеня заміщення силанольних груп поверхні кремнезему на ТМС групи

У випадку змочування модифікованою SiO_2 полярними рідинами (ТЕА, ацетонітрилом, ізопропиловим спиртом та водою) спостерігається значне зниження теплоти змочування, нормованої на 1 г зразка, зі збільшенням ступеня модифікування. Проте, у випадку його змочування неполярними вуглеводнями (гексаном та деканом) зменшення Q зі збільшенням ступеня модифікування поверхні є незначним. Оскільки Q прямо пропорційна зміні вільної енергії поверхні, то тепловий ефект визначається, відповідно, не тільки природою поверхні, але величиною площі поверхні. Модифікування кремнезему приводить

до зниження питомої поверхні зразків (табл. 4.1), тому теплоти змочування були розраховані з урахуванням цих змін. Такий розрахунок дозволяє оцінити Q виключно в залежності від природи поверхні. Середні значення теплот змочування, нормовані на 1 м^2 поверхні зразка, наведено на рис. 4.6б. Видно, що тенденція до зниження Q зі збільшенням ступеня модифікування поверхні зберігається для полярних рідин, а теплота змочування неполярними рідинами (гексан і декан), нормована на 1 м^2 поверхні, не залежить від ступеня модифікування поверхні кремнезему ТМС групами. Зменшення Q модифікованого SiO_2 водою при низьких ступенях модифікування є дуже незначним, в той час як для зразків з високим ступенем модифікування спостерігалися дуже низькі значення Q ($0,23-0,24 \text{ Дж/м}^2$).

Достатньо високі значення Q досліджуваними полярними рідинами (ТЕА, ацетонітрилом, ізопропіловим спиртом і водою) і низькі значення Q неполярними рідинами (гексаном і деканом) обумовлені відмінностями в міжмолекулярних взаємодіях між рідинами і полярними та неполярними групами модифікованої поверхні SiO_2 . Так, взаємодія будь-яких неполярних рідин з поверхневими групами (як полярними OH так і неполярними CH_3) обмежується тільки дисперсійними силами. Тому теплоти змочування модифікованого SiO_2 неполярними рідинами (гексаном і деканом), по-перше, низькі (через низьку енергії взаємодії), а по-друге, вони практично не залежать від концентрації OH або CH_3 груп на поверхні SiO_2 . Взаємодія полярних рідин (ТЕА, ацетонітрилу, ізопропілового спирту, води) з поверхнею твердого тіла відбувається набагато складніше. У цьому випадку, спостерігається сумарна дія дисперсійних сил і різних компонентів полярної взаємодії, енергія якої набагато вище, ніж дисперсійних сил. Теплота змочування для всіх полярних рідин залежить від ступеня модифікування поверхні SiO_2 , оскільки полярні взаємодії реалізуються тільки з полярними центрами поверхні (OH -групами) і не реалізуються з неполярними ТМС групами. Таким чином, теплота змочування ТЕА, ацетонітрилом і ізопропіловим спиртом майже лінійно залежить від концентрації силанольних і ТМС груп на поверхні модифікованого SiO_2 . Зменшення Q модифікованого SiO_2 водою при низьких ступенях модифікації є дуже незначним, в той час як для зразків з високим ступенем модифікації

спостерігаються дуже низькі значення Q (0,23-0,24 Дж/м²). Така залежність для води, ймовірно, пояснюється високою енергією взаємодії між молекулами води (поверхневий натяг води в 3 - 4 рази вище, ніж для решти досліджених рідин) і, отже, низькою здатністю до взаємодії з неполярними групами CH_3 .

Відмінності в теплотах змочування модифікованої поверхні SiO_2 полярними рідинами можна пояснити особливостями структури їх молекул, що обумовлює їх здатність до різних видів полярних взаємодій. Молекули ТЕА та ацетонітрилу здатні проявляти властивості електронно-донорів внаслідок високої електронегативності атома азоту, що входить до їх складу. Проте вони не мають протон-акцепторних властивостей і здатності до самоасоціації. Ці речовини можуть проявляти специфічні полярні взаємодії тільки при їх взаємодії з бренстедівськими кислотами, тобто групами з протон-акцепторними властивостями, що мають протонований атом водню в ОН-групах кислотного типу. Такими групами є ОН-групи на поверхні пірогенного SiO_2 . Тому ТЕА та ацетонітрил здатні утворювати водневі зв'язки з силанольними групами на поверхні SiO_2 . Формування таких водневих зв'язків підтверджується ІЧ-дослідженнями [156, 397]. Однак енергія таких зв'язків відрізняється для ТЕА та ацетонітрилу внаслідок відмінностей в їх електрон-донорних властивостях. ТЕА є сильним донором електронів, оскільки через вплив алкільних груп алкіламіни мають підвищену електронну густину на атомі азоту і підвищену основність: донорне число Гутмана (DN) для ТЕА становить 61 [398]. Завдяки таким сильним електрон-донорним властивостям ТЕА утворює сильні водневі зв'язки з поверхневими силанольними групами SiO_2 . Такі зв'язки проявляються в ІЧ спектрі кремнезему значним зміщенням при 3750 cm^{-1} , яке досягає 990 cm^{-1} [156, 397]. З рис. 4.6 видно, що найвищі значення Q спостерігаються у випадку змочування модифікованого кремнезему ТЕА. Електрон-донорні властивості ацетонітрилу значно слабші, ніж для ТЕА: значення DN становить 14,1 [398]. Ацетонітрил відноситься до апротонних з розчинників помірною основністю і проявляє основні властивості по відношенню до кислоти Бренстеда. Тому ацетонітрил також утворює водневі зв'язки з ОН-групами на поверхні кремнезему, але вони слабші, ніж у випадку ТЕА. Теплота змочування

модифікованого SiO_2 ацетонітрилом значно менше, ніж теплота змочування ТЕА (рис. 4.6).

Наявність ОН-груп у структурі ізопропілового спирту і води обумовлює не тільки їхні електрон-донорні властивості, але також протон-акцепторні. Таким чином, вода і ізопропіловий спирт, здатні утворювати водневі зв'язки типу О..Н-О як між собою, так і з силанольними групами поверхні SiO_2 . Самоасоціація води приводить до аномально високого поверхневого натягу 72,75 Н/м, у той час як поверхневий натяг ізопропілового спирту складає тільки 21,7 Н/м. У процесі формування водневих зв'язків з поверхнею SiO_2 кисень ОН-груп спирту та води виступає в ролі акцептора протонів, а водень силанольних груп поверхні SiO_2 є донором протонів. Чинником, що визначає силу таких водневих зв'язків, є основність акцептора протонів, яка переважає над впливом кислотності донора протонів. Значення DN для води і ізопропілового спирту складають 18 і 21,1 відповідно [398]. Теплота змочування вихідного і модифікованого SiO_2 ізопропіловим спиртом є близькою до теплоти змочування ацетонітрилом, в той час як теплоти змочування водою мають найнижчі значення в досліджуваному ряду полярних рідин (рис. 4.6). У випадку змочування досліджуваними рідинами SiO_2 з високим ступенем модифікування, тільки теплота занурення у воду характеризується дуже низькими значеннями – нижче теплот змочування неполярними гексаном і деканом. Саме ця особливість була використана для оцінки коефіцієнту гідрофільності різних поверхонь [377]. У табл. 4.1 наведено коефіцієнти гідрофільності зразків SiO_2 з різним ступенем модифікування. При заміщенні гідрофільних силанольних груп на ТМС групи спостерігається зниження величини K_h , однак значення $K_h < 1,0$, які відповідають гідрофобній поверхні, були отримані тільки для зразків з високим ступенем модифікування. Зразки модифікованого SiO_2 можуть бути віднесені до гідрофобних при ступені заміщення від 0,75 і вище за умови, що для гідрофобних поверхонь теплота змочування водою є меншою за теплоту змочування деканом (рис. 4.6).

Різниця між теплотами змочування (ΔQ) досліджуваними рідинами повністю гідроксильованих і повністю триметилсилільованої поверхонь SiO_2 можна наближено вважати термодинамічною характеристикою енергії водневих зв'язків молекул ТЕА, ацетонітрилу, ізопропілового спирту і води з силанольними групами поверхні SiO_2 . Концентрація силанольних груп на повністю гідроксильованій поверхні вихідного SiO_2 становить 0,8 ммоль ОН-груп на 1 г кремнезему, як було раніше обчисленого з залежності співвідношення ГМДС/ SiO_2 від ступеня модифікування, а концентрація силанольних груп на поверхні повністю триметилсилільованих зразків, відповідно, дорівнює 0. Розрахована різниця теплот змочування, яка відповідає енергії водневого зв'язку з силанольними групами поверхні SiO_2 , є найбільшою для ТЕА та мінімальною для ацетонітрила (табл. 4.2).

Таблиця 4. 2

Різниця між теплою змочування полярними рідинами вихідного SiO_2 з гідроксильованою поверхнею і модифікованого SiO_2 з повністю триметилсилільованою поверхнею

	Ізопропіловий спирт	ацетонітрил	ТЕА	вода
ΔQ , Дж/г	29,75	26,16	39,58	36,30
ΔQ , кДж/моль(ОН-груп)	37,19	32,70	49,48	45,38

Слід зазначити, що значення ΔQ зменшується в ряду ТЕА > вода > ізопропіловий спирт > ацетонітрил, в той час як значення теплоти змочування Q (на 1 г і м^2) зменшується в ряду ТЕА > ізопропіловий спирт \approx ацетонітрил > вода. Це можна пояснити відмінностями у взаємодії досліджуваних рідин з повністю триметилсилільованою поверхнею SiO_2 . Вода практично не взаємодіє з такою поверхнею через низьку здатність води до неполярних взаємодій і високу здатність до самоасоціації. У цьому випадку ТМС група може перешкоджати взаємодії води з іншими ділянками поверхні. У той же час ТЕА, ізопропіловий спирт і ацетонітрил характеризується відносно високою теплою змочування триметилсилільованої поверхні. Це вказує на те, що вони більш інтенсивно взаємодіють як з ТМС групами, так і з іншими ділянками поверхні –

силоксановими містками і полярними центрами, що могли залишитися на поверхні. Очевидно, що ці особливості не пов'язані з розміром молекул, але обумовлені їх біфункціональною структурою, тобто їх здатністю до неполярних взаємодій, яка відсутня у молекул води.

Таким чином, проведені дослідження показали, що теплота змочування модифікованого кремнезему полярними рідинами сильно залежить від концентрації полярних силанольних груп поверхні, але для неполярних рідин, такої залежності не спостерігається. Оскільки теплоти змочування деканом і гексаном, нормовані на 1 м^2 поверхні, не залежать від ступеня покриття поверхні ТМС групами, можна стверджувати, що у випадку змочування насичених вуглеводнями взаємодія обумовлена виключно силами Ван-дер-Ваальса і енергія взаємодії не залежить від полярності центрів на твердій поверхні. Таким чином, теплота змочування насиченими вуглеводнями залежить тільки від площі поверхні і не залежить від природи поверхні, що дозволяє використовувати теплоту змочування насиченими вуглеводнями для оцінки площі поверхні. Так, у випадку змочування водою зразків з високим ступенем покриття поверхні ТМС групами спостерігається дуже низька Q , яка є меншою за Q модифікованого SiO_2 насиченими вуглеводнями, що вказує на практичну відсутність взаємодії води з гідрофобізованою поверхнею. Така відсутність взаємодії при контакті з гідрофобною поверхнею, ймовірно, обумовлюється високим поверхневим натягом води, тобто високою спорідненістю молекул води один до одного, та низькою здатністю води до неполярних взаємодій. Лінійна кореляція теплот змочування ТЕА, ізопропіловим спиртом і ацетонітрилом з концентрацією поверхневих силанольних груп свідчить, що енергія полярної взаємодії поверхневих силанольних групи з полярними молекулами є переважаючою над іншими видами взаємодії. Тим не менш, для зразків з повним покриттям поверхні ТМС групами теплоти змочування ТЕА, ізопропіловим спиртом і ацетонітрилом перевищують Q неполярними насиченими вуглеводнями, взаємодія яких визначається тільки дисперсійними силами. Таким чином, навіть при повному заміщенні силанольних груп на ТМС групи полярні складові взаємодії присутні при взаємодії ТЕА, ацетонітрилу і ізопропілового спирту з такою

поверхнею. Біфункціональна природа молекул ТЕА, ацетонітрилу і ізопропілового спирту дозволяє їм брати участь як в полярних, так і в неполярних взаємодіях, в результаті чого підвищується доступність всіх ділянок поверхні для взаємодії з цими рідинами. Високе значення теплот змочування поверхні кремнезему ТЕА вказує на існування специфічної взаємодії ТЕА з силанольними групами поверхні кремнезему, і відповідно, високу енергію утворених водневих зв'язків.

4.3. Дослідження гідрофільних властивостей пірогенних змішаних оксидів

Пірогенні змішані наноксиди складаються з нанорозмірних первинних частинок, таких як SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 широко застосовуються в різних галузях промисловості, біотехнології та медицини як адсорбенти, полімерні наповнювачі, носії лікарських засобів, добавки, пігменти, каталізатори тощо [59, 61, 258, 321, 399-413]. Їх фізико-хімічні властивості можуть варіюватися при синтезі при використанні невеликих кількості допантів (які зазвичай утворюють твердий розчин в матриці основного оксиду) або суміші різних попередників приблизно однакових кількостей, які утворюють відокремлені та/або взаємопроникні фази, які можуть бути аморфними та/або кристалічними [59, 258]. Склад поверхні та об'єму, фазовий склад та кристалічність різних оксидів різняться в широких межах у складних наночастинках, так само як і їх питома поверхня ($S_{\text{БЕТ}}$), шорсткість поверхні та агрегаційні властивості частинок, що відповідають за текстурну пористість та інші характеристики матеріалів. Значення $S_{\text{БЕТ}}$ визначається розподілом за розміром первинних наночастинок. Зміни раніше відзначених структурних та морфологічних характеристик впливають на взаємодію наночастинок із оточенням (наприклад, при взаємодії з адсорбатами, рідинами при змочуванні, рідкими дисперсійними середовищами, наповненими полімерами тощо), адсорбційні властивості щодо полярних та неполярних адсорбатів та інші властивості, важливі для практичного застосування цих матеріалів. Додатковим способом зміни цих властивостей є поверхнева модифікація наночастинок органічними або оганометалічними сполуками. Перший етап цієї модифікації -

адсорбція модифікаторів на оксидних наночастинках. Детальний аналіз впливу N_{PSD} , значення $S_{\text{БЕТ}}$ та складу наночастинок на адсорбцію як полярних, так і неполярних адсорбатів може бути корисним для забезпечення глибшого розуміння міжфазових явищ та поведінки наноксидів у різних практичних системах. Відомо, що ефективна питома поверхня (тобто площа поверхні, доступна для заданих молекул адсорбату) наноксидів зменшується зі збільшенням молекулярного розміру адсорбатів, незважаючи на те, що первинні наночастинок непористі. Однак систематичні порівняльні дослідження взаємодії з різними неполярними і полярними адсорбатами на композитних наноксидах практично відсутні в літературі.

Тому метою даного підрозділу було вивчення взаємодії поверхні індивідуальних наноксидів (кремнезем, глинозем, діоксид титану) та змішаних наноксидів, таких як $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SA), $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST) та $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (AST) з різним співвідношенням оксидних фаз з неполярною (н-деканом), та полярною (вода) рідинами. Отримана інформація може бути корисною для вивчення та застосування для пірогенних оксидів як компонентів композиційних органічно-неорганічних матеріалів.

Зміни складу поверхні пірогенних змішаних оксидів (ПЗО) супроводжуються змінами кількості (концентрації) та типів поверхневих ділянок, які можуть впливати на гідрофільність цих оксидів. В загальному випадку на поверхні змішаних пірогенних наноксидів присутні такі полярні функціональні групи поверхні, як термінальні та місткові ОН-групи. Для індивідуальних оксидів також характерні різна концентрація та полярність поверхневих ОН-груп. Так, активними центрами поверхні гідратованого діоксиду титану є структурні гідроксильні групи, які є більш активними в процесах електрофільного заміщення протона, ніж структурні ОН групи кремнезему, причому на поверхні TiO_2 розрізняють два типи гідроксильних груп: місткові Ti-O(H)-Ti та термінальні TiOH [404], які відповідають двом типам льюїсівських центрів [405].

Пірогенні бінарні оксиди відрізняються високою питомою поверхнею (50-300 $\text{m}^2/\text{г}$), чистотою (99 %), розміром частинок 10-100 нм. У випадку титанокремнеземів

при концентраціях TiO_2 менше 5 % мас. система $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ містить TiO_2 в аморфному стані. При $C_{\text{TiO}_2} \geq 5$ % мас. в титанокремнеземах фаза TiO_2 має кристалічну структуру анатазу. При $C_{\text{TiO}_2} \geq 9$ % мас. разом із структурою анатазу з'являється структура рутила [78]. Можна припустити, що будова кристалічних частинок TiO_2 в титанокремнеземі аналогічна структурі пірогенного TiO_2 [78] і також має двофазну природу і поверхневі властивості таких частинок визначаються, головним чином, анатазом. Крім того, згідно [406], поверхневу кислотність системи $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ пов'язують з різним координаційним станом іонів титану і кремнію матриці бінарного оксиду. Автори [407-409] розглядають структуру титанокремнеземів з позиції ізоморфного проникнення атома титану в матрицю SiO_2 . Кількість розчиненої фази діоксиду титану в матриці SiO_2 залежить від способу одержання $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ і складає від 5 до 20 % мас. [410-413]. За даними [417, 411] при збільшенні вмісту діоксиду титану в пірогенному $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (≥ 20 % мас.) він виділяється в окрему кристалічну фазу. Алюмокремнеземи більш схильні до утворення структури твердого розчину, оскільки існує дуже сильна специфічна взаємодія між оксидами Al та Si, яка пояснюється тим, що для обох атомів координаційне число при відповідних обставинах може бути 4 або 6 і Al та Si мають близькі атомні діаметри. При вмісті Al_2O_3 менше 25 % мас. утворюються аморфні структури алюмосилікагелів з тетраедрично координованими іонами алюмінію [90, 414], при більш високому вмісті Al_2O_3 утворюється окрема фаза оксиду алюмінію. В пірогенній системі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ у всьому діапазоні вивчених концентрацій ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 30$ % мас.) фаза Al_2O_3 знаходиться в аморфному стані [77, 80, 90]. Однак, при малому вмісті алюмінію ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 30$ % мас.) координація атомів алюмінію в АК, в основному, дорівнює 4 (Al^{IV}) [77]. При збільшенні $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 23$ % (мас.) в АК з'являються як Al^{IV} , так і Al^{VI} . Це призводить до складної залежності концентрації поверхневих Si-O(H)-Al містків (у випадку гідратованої поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) від $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ та температури підготовки зразків АК, оскільки при підвищенні температури зростає ймовірність переходу атомів Al^{IV} в шестикоординований стан Al^{VI} внаслідок перебудови оксиду [77, 80]. Методом

Оже-спектроскопії [56, 91] було встановлено, що поверхнева концентрація атомів Al при невисокому загальному вмісті Al_2O_3 суттєво перевищує об'ємну (табл. 4.3). Дані по поверхневому вмісту дургої оксидної фази для бінарних пірогенних наноксидів (Al_2O_3 та TiO_2) було отримано методом Оже-спектроскопії і описано в роботі [56, 91].

Питома теплота змочування ST, SA та AST (таблиці 4.3-4.5) змінюється у широкому діапазоні через великі відмінності у значеннях $S_{БЕТ}$. Для порівняння змішаних наноксидів з різною питомою поверхнею дані по теплотах змочування було нормовано на 1 м^2 та обчислено індекс гідрофільності Ребіндера. В табл. 4.1-4.3 наведено такі структурні характеристики змішаних пірогенних оксидів як величина питомої поверхні та поверхневий вміст атомів Al та Ti, а також визначені мікрокалориметричним методом теплоти імерсійного змочування водою та н-деканом та розрахований за ними індекс гідрофільності.

Таблиця 4.3

Теплота змочування пірогенних SiO_2/Al_2O_3 з різним вмістом Al_2O_3

Зразок	$S_{БЕТ}, \text{ м}^2/\text{Г}$	C_{Al} ат. %	$Q_{в}$		$Q_{д}$		K_{h}
			Дж/Г	Дж/м ²	Дж/Г	Дж/м ²	
A-300	230	0	42,2	0,18	34,4	0,15	1,2
Al_2O_3	140	39	55,3	0,39	39,5	0,28	1,41
SA1	207	6,2	55,2	0,27	38,3	0,18	1,44
SA3	188	27,7	62,8	0,31	44,2	0,23	1,42
SA8	308	29,5	36,7	0,12	26,9	0,09	1,36
SA23	353	11,9	46,5	0,13	53,6	0,15	0,87
SA30	-	-	66,7	31,8	0,23	-	2,10
SA75	85	34,1	39,7	0,47	28,7	0,34	1,38
SA96	81		44,0	0,54	29,1	0,36	1,51

З індивідуальних оксидів найбільша теплота змочування водою притамана діоксиду титану, оскільки він, як зазначалось вище, має найвищу концентрацію полярних центрів (ОН-груп) на поверхні. Згідно з даними (табл. 4.3 та 4.4), при невеликому вмісті другого оксиду (Al_2O_3 в SA та TiO_2 в ST) теплота змочування водою (на м^2) збільшується порівняно з вихідним нанокремнеземом. Однак

монотонного збільшення величини теплоти змочування зі збільшенням вмісту другої оксидної фази не спостерігається, тобто гідрофільність зменшується, а потім зростає при високому вмісті другої фази. Ця різниця може бути викликана немонотонними змінами вмісту поверхні другої фази на поверхні нанооксидного композиту. Крім того, найбільш кислі ділянки з містковими ОН-групами, які активно взаємодіють з водою, утворюються на стиках різних оксидних фаз $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Таблиця 4.4

Теплоти змочування пірогенних $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ з різним вмістом TiO_2

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$ м ² /г	C_{Ti} , ат. %	$Q_{\text{в}}$		$Q_{\text{д}}$		K_{h}
			Дж/г	Дж/м ²	Дж/г	Дж/м ²	
TiO ₂	50	31,5	11,05	0,22	3,47	0,07	3,2
ST2	77	4,3	27,97	0,36	11,3	0,15	2,5
ST9	188	7,1	40,56	0,22	19,7	0,10	2,1
ST14	137	7,8	35,85	0,26	22,3	0,16	1,6
ST20	86	6,5	28,18	0,33	16,42	0,19	1,7
ST40	109	7,4	26,54	0,24	18,9	0,17	1,4
ST65	34	14,4	13,53	0,40	4,91	0,14	2,8
ST94	30	30,9	9,97	0,33	8,11	0,27	1,2

Вклад міжфазної області залежить від вмісту поверхні другої фази, розмірів її кристалітів і кількості ділянок із ізоморфною заміною Si на Ti або Al або навпаки. Використання для оцінки гідрофільних властивостей значень індексу гідрофільності K_{h} , які не залежать від величини питомої поверхні $S_{\text{БЕТ}}$, але залежать від співвідношення між полярними та неполярними ділянками, показало певні кореляції між поверхневим вмістом атомів Al або Ti у бінарному та потрійному оксидах та їх гідрофільними властивостями. Гідрофільність індивідуального пірогенного TiO_2 значно вища, ніж SiO_2 та Al_2O_3 , і, відповідно, наявність поверхневих структур з TiO_2 у бінарних та потрійних оксидах може сприяти гідрофільності поверхні в порівнянні з $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для потрійних оксидів спостерігається емергія, оскільки значення індексу гідрофільності K_h потрійних оксидів вище, ніж для окремих SiO_2 , Al_2O_3 та TiO_2 . Отже, можна припустити, що присутність TiO_2 , що має високу гідрофільність, на оксидній поверхні (особливо при високому вмісті TiO_2) та утворення місткових ОН-груп, що мають високу бренстедівську кислотність при низькому поверхневому вмісті Ti та Al , призводять до підвищення гідрофільності потрійних оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (AST) (табл. 4.5). Вплив місткових ОН-груп особливо помітний для потрійних оксидів з великою кількістю та різною природою місткових ОН груп, що призводить до підвищення гідрофільності поверхні порівняно з індивідуальними SiO_2 , Al_2O_3 та TiO_2 (таблиці 4.3–4.5).

Таблиця 4.5

Теплоти змочування пірогенних змішаних $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ з різним складом

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	C_{Si} , % ат.	C_{Al} , % ат.	C_{Ti} , % ат.	$Q_{\text{в}}$		$Q_{\text{д}}$		K_h
					Дж/г	Дж/м ²	Дж/г	Дж/м ²	
ATS0.6	97	-	-	-	49,3	0,51	13,2	0,14	3,7
ATS1	99	-	-	-	54,3	0,55	17,94	0,18	3,0
ATS50	38	32,1	0,7	11,1	17,4	0,46	9,52	0,25	1,8
ATS71	74	10,2	2,7	24,9	43,7	0,59	11,93	0,16	3,7
ATS82	39	0,3	5,8	31,9	19,2	0,49	5,77	0,15	3,3
ATS87	42	3,8	5,4	30,8	30,3	0,72	6,08	0,14	5,0
ATS88	39	5,3	4,8	27,7	24,8	0,63	11,81	0,30	2,1

Таким чином, дослідження взаємодії змішаних пірогенних оксидів з полярною (водою) та неполярною рідиною показали, що всі змішані наноксиди мають гідрофільні властивості, які можуть варіюватися в залежності від їх розподілу на поверхні та в об'ємі, та структурою, яку вони формують на поверхні – твердим розчином з утворенням місткових M-O(H)-Si , що мають більшу полярність і відповідно гідрофільність, ніж Si-OH . Для ТК з високим вмістом TiO_2 та потрійних змішаних пірогенних оксидів, а також для ZnO/SiO_2 спостерігається

синергійний ефект, оскільки значення K_h таких змішаних оксидів вище, ніж для індивідуальних.

4.4. Гідрофільні властивості осаджених змішаних оксидів

На відміну від пірогенних змішаних оксидів, змішані наноксидні композити, отримані методом нанесення (осадження) другого (гостьового) оксиду на основний, яким слугує переважно нанокремнезем, мають менше ділянок з будовою твердого розчину на поверхні, і відповідно менше місткових ОН-груп. Встановлення взаємозв'язку між синтезом, структурою поверхні бінарних та потрійних осаджених оксидів і їх гідрофільними/гідрофобними властивостями було задачею цього підрозділу.

Для цього було досліджено структуру та гідрофільні властивості синтезованих на основі нанокремнезему композитів M_xO_y/SiO_2 (де $M = Ni, Co, Mn, Zn$) з використанням двоступеневого методу синтезу, що включає сольвато-стимульовану адсорбцію на першій стадії та термоліз сполук-попередників (нітратів або ацетилацетонатів металів) на другій, який дозволяє отримати нанорозмірні кристаліти осадженого оксиду на поверхні носія (SiO_2). Детально синтез досліджуваних змішаних осаджених наноксидів та дослідження їх структурних властивостей було описано в *Розділі 1*.

Загалом після модифікування нанокремнезему гостьовими оксидами поверхня композитів являє собою суму ділянок вихідної поверхні кремнезему та аморфного або кристалічного другого оксиду, співвідношення між якими залежить від поверхневої концентрації другої фази, при цьому вміст групи Si-OH зменшуються в композиті порівняно з вихідним нанокремнеземом. У цьому випадку різноманітність поверхневих центрів збільшується: на поверхні змішаних оксидів є такі активні центри, як Ni-OH, Mn-OH, Zn-OH, Co-OH, Si-OH, Ni-O(H)-Si, Mn-O(H)-Si, Zn-O(H)-Si, Ni-O(H)-Co, Ni-O(H)-Si, Co-O(H)-Si, Si-O-Si, причому місткові ОН-групи можуть утворюватися на стиках різних оксидних фаз. Гідрофільні властивості поверхні змішаних оксидів залежать від їх полярності та поверхневої концентрації.

З експериментальних ІЧ-спектроскопічних та РСА даних на основі зміни інтегральної інтенсивності смуги 3750 см^{-1} та розрахованого за рівнянням Шерера [170] розміру кристалітів гостьового оксиду для серії оксидів M_xO_y/SiO_2 було оцінено внесок гостьового оксиду в загальну поверхню змішаного композиту (табл.1.6). Усі синтезовані змішані оксидні наноккомпозити серій M_xO_y/SiO_2 (де $M = Ni, Mn, Zn$) та M_xO_y/SiO_2 (де $M = Ni, Co$), синтезованих на основі ацетилацетонатів та нітратів відповідних металів з подільшим прожарюванням при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, виявили гідрофільні властивості: показник їх гідрофільності варіюється від 1,8 до 4,8 (табл. 4.6-4.8), тобто їх імерсійна теплота змочування водою значно вище теплоти змочування н-деканом.

Таблиця 4.6

Теплоти змочування водою і н-деканом зразків Mn_xO_y/SiO_2 , Ni_xO_y/SiO_2 , Zn_xO_y/SiO_2 з різним вмістом фази гостьового оксиду

Зразки	Вміст металу ммоль/г SiO_2	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Q_v		Q_d		K_h
			Дж/г	Дж/м ²	Дж/г	Дж/м ²	
SiO_2	0	367	57,0	0,16	28,0	0,076	2,0
Mn_xO_y/SiO_2	0,2	306	37,1	0,12	16,5	0,054	2,2
	1	264	39,9	0,15	15,7	0,059	2,5
	3	186	28,8	0,16	16,0	0,086	1,8
Ni_xO_y/SiO_2	0,2	329	55,3	0,17	17,9	0,054	3,1
	1	314	39,0	0,12	16,3	0,052	3,0
	3	296	43,2	0,15	11,0	0,037	3,9
Zn_xO_y/SiO_2	0,2	335	56,7	0,17	17,8	0,053	3,2
	1	295	52,1	0,18	10,8	0,037	4,8
	3	208	45,0	0,22	10,7	0,051	4,2

Таблиця 4.7

**Теплоти змочування водою (Q_v), *n*-деканом (Q_d) і триетиламіном (Q_{TEA}) НК
складу NiO/SiO_2 , Co_3O_4/SiO_2 та $NiO/Co_3O_4/SiO_2$**

Зразок	$S_{БЕТ}$, м ² /г	Q_v		Q_d		Q_{TEA}		K_h
		Дж/г	Дж/м ²	Дж/г	Дж/м ²	Дж/г	Дж/м ²	
SiO_2	283	40,0	0,14	16,5	0,058	71,7	0,25	2,4
Ni_{10}/SiO_2	214	32,4	0,15	13,5	0,063	61,1	0,28	2,4
Co_{10}/SiO_2	206	32,7	0,16	13,3	0,065	45,5	0,22	2,5
$Ni_5/Co_5/SiO_2$	210	34,9	0,17	13,5	0,064	48,6	0,23	2,6
$Ni_2/Co_8/SiO_2$	231	32,5	0,14	13,7	0,059	53,3	0,23	2,4
$Ni_8/Co_2/SiO_2$	215	35,5	0,16	13,9	0,065	53,4	0,25	2,5

Це пов'язано з наявністю полярних активних центрів на поверхні ЗОНК – термінальних та місткових ОН-груп. Концентрація та кислотність таких активних центрів слабо відрізняється від поверхні вихідного нанокремнезему, що підтверджується подібними Q не тільки водою, але й ТЕА (табл. 4.7).

У випадку ЗОНК Ni_xO_y/SiO_2 та Co_xO_y/SiO_2 , враховуючи дані отримані іншими методами, а саме РСА, ІЧ-спектроскопією (Розділ 1) та рН-залежність та абсолютні величини ζ -потенціалу (Розділ 2), які нижчі для ЗОНК, ніж для вихідного SiO_2 , можна припустити, що на поверхні цих оксидів не існує значної кількості сильних кислих центрів, включаючи місткові М–О(Н)–Si групи. Це вказує на те, що структура ЗОНК з Ni або Co відповідає переважно утворенню окремої фази другого оксиду з незначною площею контакту цих кристалітів з поверхнею SiO_2 . В той же час висока гідрофільність Zn_xO_y/SiO_2 може бути пов'язана з утворенням силікату Zn на поверхні ЗОНК згідно даним РСА, і місткові групи Si–О(Н)–Zn силікату мають більшу полярність ніж термінальні, і інтенсивно взаємодіють з молекулами води. Таким чином показано, що гідрофільні властивості ЗОНК визначаються особливостями формування їх структури під час синтезу, а саме утворенням на поверхні ділянок окремих оксидів або твердих розчинів, для яких характерні місткові групи М–О(Н)–Si, що мають більшу полярність і відповідно

гідрофільність, ніж Si-OH. Для потрійних оксидів серії $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ гідрофільність збільшується зі збільшенням вмісту церію в нанокompозиті (табл. 4.8).

Таблиця 4.8

Теплоти змочування водою (Q_B), н-деканом (Q_D) для $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ композитів

Зразок	Вміст Ce, % ат.	Вміст Zr, % ат.	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /Г	Q_B		Q_D		K_h
				Дж/Г	Дж/м ²	Дж/Г	Дж/м ²	
SiO_2	0	0	283,4	41,2	0,145	20,5	0,072	2,00
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (1)	3	10	250,8	57,7	0,23	22,3	0,089	2,59
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (2)	10	10	258,9	60,2	0,23	19,5	0,075	3,09

Таким чином, показано, що гідрофільні властивості змішаних наноксидів визначаються особливостями формування їх структури під час синтезу, а саме утворенням на поверхні ділянок окремих оксидів або твердих розчинів, для яких характерні місткові групи M-O(H)-Si, що мають більшу полярність і відповідно гідрофільність, ніж Si-OH.

4.5. Гідрофільні властивості композитів складу змішані оксиди/наногідроксиapatит

Як можна бачити з досліджень змішаних наноксидів, їх гідрофільність обумовлено видом та концентрацією полярних груп поверхні. Модифікування таких оксидів іншими неорганічними сполуками є цікавим з точки зору зміни гідрофільних властивостей. Гідроксиapatит є матеріалом з вираженими гідрофільними властивостями, які залежать від його структури. Модифікуючи гідроксиapatит індивідуальними та змішаними наноксидами можна варіювати гідрофільність таких композитів в широких межах.

Гідроксиapatити (ГАП) $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ відносяться до матеріалів з високою гідрофільністю та біосумісністю і широко застосовуються в медицині для

виготовлення кісткових та зубних імплантатів завдяки здатності активно зв'язуватися зі здоровою кістковою тканиною без будь-яких несприятливих наслідків через їх кристалографічну та хімічну схожість [415, 416]. Біосумісність визначається структурою та поверхневими властивостями ГАП. Так, у випадку застосування для покриття імплантатів гідрофільна поверхня ГАП покращує адгезію більше, ніж гідрофобні поверхні [417-412]. В останні роки було проведено багато досліджень з метою подальшого вдосконалення властивостей покриттів на основі ГАП для поліпшення взаємодії між покривом і біологічною тканиною [423–427]. Властивості поверхні виявляються важливими для біоактивних покриттів. Змочуваність - одна з них. Дослідники виявили, що супергідрофільні властивості поверхні корисні для проліферації та диференціації клітин, оскільки експресія споріднених білків, а саме вінкуліну, посилюється [428, 429].

Синтез та розробка технологій виробництва біосумісних імплантатів на основі ГАП є складною науково-технічною проблемою, яка може бути вирішена двома способами: (i) створення тривимірних (об'ємних) ГАП-імплантатів або (ii) покриття металевих імплантатів шаром ГАП. Оскільки технологія виробництва ГАП є дорогою, зазвичай використовується лише поверхнєве покриття імплантатів тонким шаром біоактивним ГАП. Це визначає проблему підготовки високодисперсних матеріалів ГАП для створення таких покриттів. Цілеспрямоване регулювання структури та властивостей високодисперсних матеріалів на основі ГАП може бути здійснено шляхом модифікації окремого гідроксиапатиту Ca, P, CO₃²⁻ або створення складних композитів з оксидами. Пірогенні оксиди, як наноматеріали, є перспективними матеріалами для отримання композицій ГАП/оксид завдяки непористій структурі первинних частинок пірогенних оксидів, високій площі їх поверхні та нешкідливості, що дозволяє використовувати їх в медицині [321]. Поверхнева структура ГАП та пірогенних оксидів визначають їх біосумісність та відносно м'яку взаємодію з біологічним середовищем. Велика кількість груп OH на поверхні ГАП забезпечує її високу гідрофільність. Модифікація гідроксиапатиту Ca, P, CO₃²⁻ або пірогенними оксидами змінить склад і структуру поверхні, що також повинно відобразитися на змочуваності.

Оцінку гідрофільних властивостей синтезованих композитів складу ГАП/нанооксид в даній роботі здійснено на базі на порівнянні теплот змочування досліджуваного матеріалу з полярною водою та неполярною рідиною (зазвичай н-деканом), отриманих методом мікрокалориметрії [191]. Такий підхід дозволяє охарактеризувати спорідненість поверхні полярних і неполярних речовин та передбачити взаємодію композитів на основі нГАП з навколишнім середовищем. Як зазначалося раніше, величина Q визначається інтенсивністю взаємодії молекул рідини з твердою поверхнею та значенням площі взаємодії. Взагалі інтенсивністю взаємодії для гідрофільних поверхонь складається з таких складових як дисперсійна взаємодія (сили ван-дер-Ваальса), гідратація неіоногенних полярних центрів та їх дисоціація, що дозволяє оцінити та спрогнозувати взаємодію нГАП з різними біологічними середовищами, в яких присутня вода в тому чи нішому вигляді. Такі дослідження важливі для гідроксиapatиту, його модифікацій та композитів [430, 431], як матеріалів перспективних для біозастосувань. Тому метою роботи було синтезувати модифіковані композиції нГАП та нГАП/нанооксид та вивчити вплив модифікації на структурні властивості матеріалів та теплоти їх занурення в полярні (вода) та неполярні (декан) рідини.

Отримання гідроксиapatиту ГАП1 з вихідним стехіометричним співвідношенням компонентів проводили методом, описаним в роботі [432]. Використовувались такі реагенти: ацетат кальцію $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ Fluka) та гідрофосфат калію K_2HPO_4 (POCH, Глівіце). Готували розчини концентрацій 0,1 моль/дм³ K_2HPO_4 та 0,06 моль/дм³ - $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. В реакції брали 0,15 дм³ розчину кожної солі і обидва розчини додавали в 0,2 дм³ води, поміщеної в реакційну колбу. Колбу занурювали у водяну баню, нагріту до 100 ° С. Розчини солі опускали одночасно на 30 хв., а потім реакційну суміш кип'ятили протягом 1 год. Суміш інтенсивно перемішували і постійно підтримували постійну температуру. Отриманий осад промивали бідистильованою водою до досягнення постійного значення провідності бідистильованої води.

Синтез композитів ST20/ ГАП1, A300/ ГАП1, A90/ ГАП1, Al_2O_3 / ГАП1 та AST1/ ГАП1 проводився наступним чином: один з п'яти пірогенних оксидів, що

відіграє роль матриці для синтезу, зважували в колбі. Далі в цій колбі проводили синтез гідроксиapatиту, як описано вище. Температура приготованих адсорбентів становила 100 °С. Було використано п'ять пірогенних оксидів (пілотне виробництво Інституту хімії поверхні ім. Чуйка, Калуш, Україна) (табл. 4.9). Композити промивали 8 разів, щоб очистити їх від домішок.

Отримання гідроксиapatитів зі зміненим стехіометричним співвідношенням компонентів ГАП2, ГАП2/Са та ГАП2/Р проводили так само, як і гідроксиapatиту ГАП1, про що було описано раніше в цій роботі, але кількість реагентів, відповідальних за наявність Са, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, та Р, K_2HPO_4 , було подвоєно. Температура приготованих адсорбентів становила 22 °С. Приготування гідроксиapatиту ГАП3 та ГАП3/СО₃ проводилось мокрим методом, як описано в роботі раніше [433] на кафедрі радіохімії та колоїдної хімії (UMCS).

Отримані дані демонструють високу гідрофільність зразків гідроксиapatиту та композитів на його основі. Для зразків гідроксиapatиту значення K_h коливається від 4,95 (ГАП2/Са) до 13,74 (ГАП1) (таблиця 4.9). Гідрофільність окремих пірогенних оксидів значно нижча: значення K_h коливається від 2,3 (А90) до 5,93 (АST1) (табл. 4.10). Таким чином, гідрофільність гідроксиapatитів вища за гідрофільність наноксидів, причому для композитів ГАП/наноксид гідрофільність середня між складовими компонентами, тобто спостерігається помітне збільшення теплоти змочування водою (на 1 м²) та K_h порівняно з вихідними наноксидами, проте деяке зменшення цих величин порівняно з вихідним ГАП1. Для приготування реакційної суміші (1 моль/дм³ розчини): гідроксид кальцію Са(ОН)₂ (чистота 95%, Олдріч), ортофосфорна кислота Н₃РО₄ (чистота 85%, РОСh). Порошок ГАП отримували титруванням 180 см³ суспензії гідроксиду розчином фосфорної кислоти до рН = 9,2. Було використано близько 92 см³ Н₃РО₄. Аналогічний спосіб був використаний для отримання ГАП з включеними карбонатними групами. У цьому випадку кислоту використовували для титрування 200 см³ еквімолярної суміші Са(ОН)₂ і СаСО₃ (карбонат кальцію використовували для того, щоб забезпечити підтримання значення рН близько 9, що є найбільш ефективним для осадження ГАП. Температура приготування

адсорбентів становила 22 °С. Отримані осади багато разів промивали бідистильованою водою і центрифугували до постійного значення провідності розчину по осадах, а потім сушили при 80 °С протягом 24 годин.

Таблиця 4.9

Теплоти змочування водою та н-деканом для зразків гідроксиапатитів

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	Q , Дж/г		Q , Дж/м ²		K_h
		вода	н-декан	вода	н-декан	
ГАП1	29,01	23,09	1,68	0,796	0,058	13,74
ГАП2	33,73	24,17	3,59	0,717	0,106	6,73
ГАП3	79,22	38,69	5,45	0,488	0,069	7,10
ГАП2/Са	53,93	25,52	5,15	0,473	0,096	4,95
ГАП2/Р	85,49	47,38	7,30	0,554	0,085	6,49
ГАП3/СО ₃	43,60	29,26	5,06	0,671	0,116	5,78

На рис. 4.7. наведено диференційні теплові ефекти змочування вихідного стехіометричного нГАП, модифікованого ГАП з підвищеним вмістом Са, Р та СО₃. З рис. 4.7. можна бачити, що теплові ефекти змочування водою значно перевищують теплові ефекти змочування деканом, тобто всі досліджувані гідроксиапатити та композита на їх основі мають виражені гідрофільні властивості. Загалом, як зазначалось вище, величина теплоти змочування пропорційна площі поверхні і залежить від природи та концентрації полярних ділянок на поверхні. Оскільки значення $S_{\text{БЕТ}}$ зразків варіюються в широкому діапазоні (табл. 4.10 і 4.11), розрахунок теплоти змочування проводили не тільки на 1 г зразка, але і на 1 м² поверхні. Значення $S_{\text{БЕТ}}$, наявність мезопор та розподіл гідроксильних груп на поверхні гідроксиапатиту суттєво впливають на теплоту змочування як водою, так і н-деканом.

Теплота змочування водою, виражена в Дж/г, у всіх випадках крім А90/ГАП1) менша для композитів, ніж для вихідних наноксидів за рахунок зменшення питомої поверхні композитів порівняно з вихідними наноксидами. Проте теплота змочування водою, перерахована на 1 м², як і індекс гідрофільності K_h більші для композитів, що свідчить про помітне збільшення їх гідрофільності

порівняно з вихідними наноксидами. Результати, наведені в табл. 4.9 показують, що теплота змочування водою та деканом (в Дж/г) для модифікованого ГАП з підвищеним вмістом Са, Р та CO_3 зростає порівняно зі стехіометричним гідроксиапатитом за рахунок більших значень питомої поверхні для модифікованих ГАП, але значення, виражене у в Дж/м² та індекс гідрофільності зменшуються.

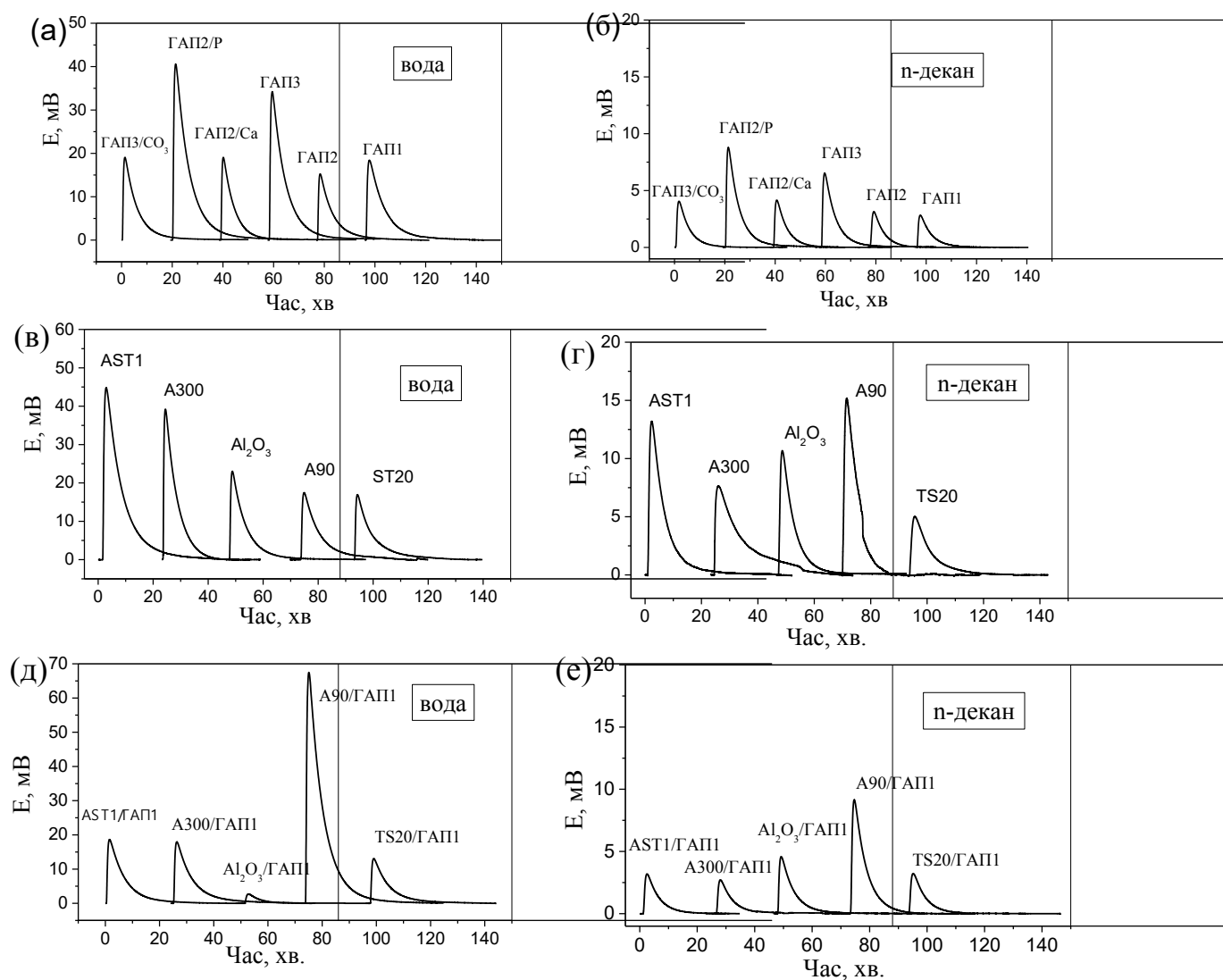


Рис. 4.7. Диференційні теплові ефекти змочування зразків водою та деканом для зразків нГАП (а,б), змішаних наноксидів (в, г) та композитів нГАП/змішані оксиди (д, е). Вага зразка становила 100 мг ($0,1 \pm 0,0005$ г) для кожного вимірювання.

**Теплоти змочування водою та н-деканом для зразків композитів складу
ГАП1/нанооксид**

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$Q, \text{ Дж/Г}$		$Q, \text{ Дж/м}^2$		K_h
		вода	н-декан	вода	н-декан	
SiO ₂ (A300)	297,38	56,72	16,58	0,190	0,056	3,42
SiO ₂ (A300)/ГАП1	40,73	32,38	3,25	0,795	0,080	9,96
SiO ₂ (A90)	90,36	18,31	7,97	0,203	0,088	2,30
SiO ₂ (A90)/ГАП1	128,1	76,94	7,09	0,601	0,055	10,85
Al ₂ O ₃	73,85	39,57	11,82	0,536	0,160	3,35
Al ₂ O ₃ /ГАП1	42,15	27,49	3,31	0,652	0,078	8,32
ST20	80,89	27,68	7,31	0,342	0,090	3,78
ST20/ГАП1	51,07	22,98	3,79	0,450	0,074	6,06
AST1	86,34	53,78	9,08	0,623	0,105	5,93
AST1/ГАП1	44,28	32,40	3,71	0,732	0,084	8,72

Тобто метод, застосований для отримання ГАП1 дозволяє отримувати ГАП з вищою гідрофільністю за рахунок більш високої концентрації поверхневих полярних центрів ОН-груп, в той час як модифікування Са, Р та СО₃ призводить до зменшення концентрації полярних центрів на поверхні ГАП.

Таким чином, результати досліджень гідроксиапатитів, модифікованих Са, Р і СО₃²⁻, та композитів гідроксиапатиту з пірогенними нанооксидами показують, що можна контролювати не тільки морфологію твердих частинок та текстуру матеріалів, а й їх гідрофільні/гідрофобні властивості таких матеріалів варіюванням умов синтезу, природи та співвідношення компонентів. Згідно значенням коефіцієнту гідрофільності Ребіндера всі досліджені модифіковані наногідроксиапатити мають виражені гідрофільні властивості. Модифікування гідроксиапатиту нанооксидами приводить до незначного зменшення теплот змочування водою (на м²) та індексу гідрофільності порівняно з вихідним ГАП1, але всі композити мають виражені гідрофільні властивості (індекси гідрофільності від 6,06 до 10,85 в залежності від складу композиту). Модифікування

стехіометричного ГАП Са, Р та CO_3 призводить до більш помітного зниження гідрофільних властивостей (індекси гідрофільності від 4,95 до 7,1) за рахунок істотних змін в структурі і концентрації поверхневих полярних центрів внаслідок такого модифікування.

4.6. Вплив модифікування нанокремнезему водорозчинними полімерами на взаємодію з водою та н-деканом

Досліджено взаємодію імерсійного змочування SiO_2 , модифікованого водорозчинними полімерами з полярними (вода) та неполярними (декан). Серія композитів ПЕО/ SiO_2 , ПВС/ SiO_2 та ПВП/ SiO_2 була синтезована рівноважним методом адсорбції з концентрацією полімерів, що варіюється від 10 до 200 мг/г SiO_2 , залежно від максимального значення адсорбції азоту, визначеного з ізотерм. Взаємодію адсорбованих полімерів з поверхнею кремнезему шляхом утворення водневих зв'язків із силанольними групами підтверджено за допомогою ІЧ-спектроскопії. Теплоту змочування полімер-оксидних композитів водою Q_v та декан Q_d вивчали методом мікрокалориметрії та розраховували індекс гідрофільності $K_h = Q_v/Q_d$. Було встановлено, що теплота Q_v залежить в основному від концентрації та типу полімеру, тоді як Q_d залежить головним чином від питомої площі поверхні ($S_{\text{БЕТ}}$) композитів. $S_{\text{БЕТ}}$ зменшується за рахунок модифікації SiO_2 полімерами, тому Q_v зменшується зі збільшенням концентрації полімеру (C_p) в композитах. Але зміна індексу гідрофільності K_h залежить від типу полімеру: K_h зростає для композитів з ПВС та ПВП і зменшується для композитів з ПЕО із збільшенням концентрації полімеру. Гідрофільність поверхні порівняно з вихідним SiO_2 може або збільшуватись (ПВС та ПВП), або зменшуватись (ПЕО) залежно від природи функціональних груп полімеру.

Полімер-оксидні композити широко застосовуються в різних галузях промисловості, медицини та ін. Адсорбційна модифікація полімерами суттєво змінює властивості поверхні наноксидів. Завдяки екрануванню активних центрів на поверхні оксидів та появі нових функціональних груп притаманим полімерам поверхня таких композитів набуває інших адсорбційних властивостей, які залежать

від природи полімеру та особливостей його взаємодії. Таким чином, шляхом модифікування поверхні наноксидів різними полімерами можливо здійснювати регулювання структури поверхневого шару та варіювання властивостей поверхні за рахунок зміни концентрації та типу функціональних груп поверхні [162, 281, 434-436]. Нанокремнезем є зручним об'єктом модифікації полімерами завдяки наявності силанольних груп, здатних утворювати водневі зв'язки з функціональними групами полімерів [162, 281, 434-437]. При імерсійному змочуванні вихідного SiO_2 водою поверхневі силанольні групи вносять основний внесок у теплоту занурення [396]. Після модифікації нанокремнезему полімерами поверхневі гідрофільні активні центри утворюють водневі зв'язки з макромолекулами, внаслідок чого вони стають менш доступними або недоступними для взаємодії з рідиною. Функціональні групи самого полімеру відіграватимуть значну роль у взаємодії з рідиною. Відповідно до молекулярної теорії змочування [345-347], міжфазна енергія розглядається як міра балансу дисперсійної та недисперсної (полярної) міжмолекулярних взаємодій, і внесок цих взаємодій є адитивним. Залежно від типу та концентрації поверхневих функціональних груп та полярності рідини, залежність між полярною та неполярною взаємодіями визначатиме теплоту змочування [366, 367].

Метою цього дослідження було дослідити вплив природи полімеру та його відносного вмісту в поверхневому шарі полімер-оксидних композитів на їх взаємодію з водою. Для всіх цих композитів визначали теплоту змочування водою (Q_B). Гідрофобні властивості підготовлених зразків вивчалися за допомогою вимірювання контактних кутів змочування ($KKЗ$) водою.

Для досліджень використовували пірогенний кремнезем А-300 (пілотна установка Інституту хімії поверхні, Калуш, Україна, питома поверхня $S_{\text{БЕТ}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$). Полі (етиленоксид) (ПЕО, Merck, Німеччина) з молекулярною масою (M_w) 35000 ± 3000 Да, полівініловий спирт (ПВС, Merck, Німеччина) при $M_w = 43000 \pm 3000$ Да, полі (вінілпіролідон) (ПВП, Sintvita, Росія) при $M_w = 12600 \pm 2700$ Да використовували для модифікування нанокремнезему.

Дослідження адсорбції проводили в рівноважних умовах при кімнатній температурі. Певну розраховану кількість розчину полімеру (5 % мас.) Додавали до

гідродисперсії нанокремнезему (1 % мас.) і перемішували магнітною мішалкою протягом 30 хв. Системи були збалансовані протягом однієї доби. Потім дисперсії нанокремнезему центрифугували, і концентрацію полімеру в розчині визначали за допомогою інтерферометра. Значення адсорбції полімеру на нанокремнеземі розраховували за різницею концентрацій полімерів у розчинах до та після контакту з адсорбентом. Центрифугований осад сушили при 80 °С протягом 8 год, і ці зразки складу полімер/SiO₂ з різним співвідношенням компонентів використовували для подальших досліджень властивостей. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрофотометра Спекорд М80 з діапазоном хвильових чисел 4000–200 см⁻¹. Зразки для реєстрації ІЧ-спектрів пресували в пластини з розмірами 28 x 8 мм і масами приблизно 25 мг. Питому поверхню (S_{Ar}) зразків композитів полімер/SiO₂ визначали низькотемпературною десорбцією аргону.

Мікрокалориметричні дослідження вихідних та модифікованих полімерами кремнеземів проводили за допомогою диференціального автоматичного калориметра DAC1.1A (Черноголовка, Росія). Перед вимірюванням тепла занурення в полярні ($Q_{\text{в}}$) або неполярні ($Q_{\text{д}}$) рідини вихідні та модифіковані зразки діоксиду кремнію дегазували при 130 °С та 0,01 Ра протягом 2 годин, а потім використовували без контакту з повітрям. Кількість використаної проби становило 100 ± 5 мг на 3 мл змочувальної рідини. Оскільки загальна теплота занурення залежить від маси досліджуваного зразка і відповідно від площі його поверхні, отримані результати вимірювань нормували на 1 г зразка і на 1 м² його поверхні. Для отримання усереднених значень Q вимірювання проводили 2-3 рази, а середні помилки становили $\leq 5\%$. Індекс гідрофільності розраховували як відношення $K_{\text{h}} = Q_{\text{в}}/Q_{\text{д}}$ [313].

На рисунку 4.8 показано ізотерми адсорбції полімерів на поверхні нанокремнезему. Ізотерми адсорбції ПВС, ПЕО та ПВП можна віднести до типу Ленгмюра (рис. 4.8). Значення максимальної адсорбції полімерів, визначені на основі ізотерм адсорбції, були різними для досліджуваних полімерів і становили 105, 120 та 175 мг на 1 г SiO₂ для ПВС, ПЕО та ПВП відповідно (рис. 4.8). Оскільки багат шарова адсорбція не є типовою для досліджуваних полімерів, максимальною

кількістю адсорбованого полімеру вважається моношар на поверхні нанокремнезему. ІЧ-спектри кремнеземів, модифікованих полімерами, наведені на рис. 4.9. Було проаналізовано смуги при 3750 та 1865 см^{-1} для визначення ступеня збурення вільних силанольних груп внаслідок взаємодії з полімерами.

Оскільки адсорбція всіх досліджуваних полімерів здійснюється з утворенням водневих зв'язків із силанольними групами кремнезему, інтенсивність смуги поглинання О–Н зв'язків вільних силанольних груп на поверхні кремнезему при 3750 см^{-1} зменшується в результаті порушення силанольних груп при взаємодії з полімером (рис. 4.9а). При утворенні моношару смуга при 3750 см^{-1} зникає в спектрі. Широку смугу при 2750-3014 см^{-1} можна віднести до коливань зв'язків С-Н у структурі полімеру. Інтенсивності смуг в ІЧ-спектрах нормували до площі 1865 см^{-1} смуги, пов'язаної з зв'язками Si–O–Si в об'ємі, що визначається загальною кількістю кремнезему в досліджуваному зразку [114, 115]. Рис. 4.9б показує залежність інтегральної інтенсивності смуги при 3750 см^{-1} , нормованої до смуги в 1865 см^{-1} , від кількості адсорбованого полімеру. Таким чином, ІЧ-спектроскопічні дослідження підтвердили, що модифікація поверхні кремнезему полімерами відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між функціональними групами полімерів та силанольними групами поверхні кремнезему [162, 281, 436].

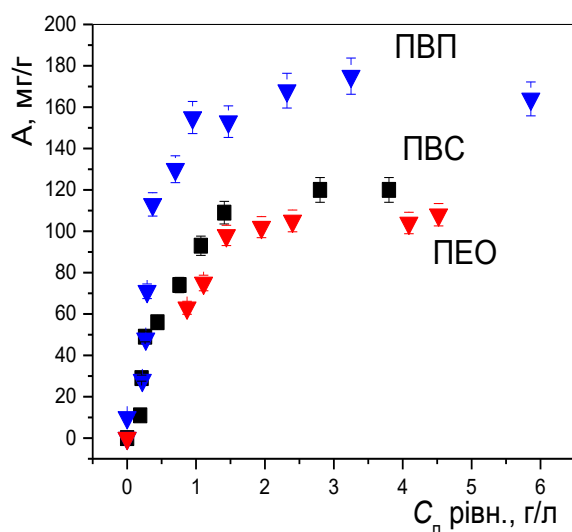


Рис. 4.8. Ізотерми адсорбції для ПЕО, ПВС та ПВП

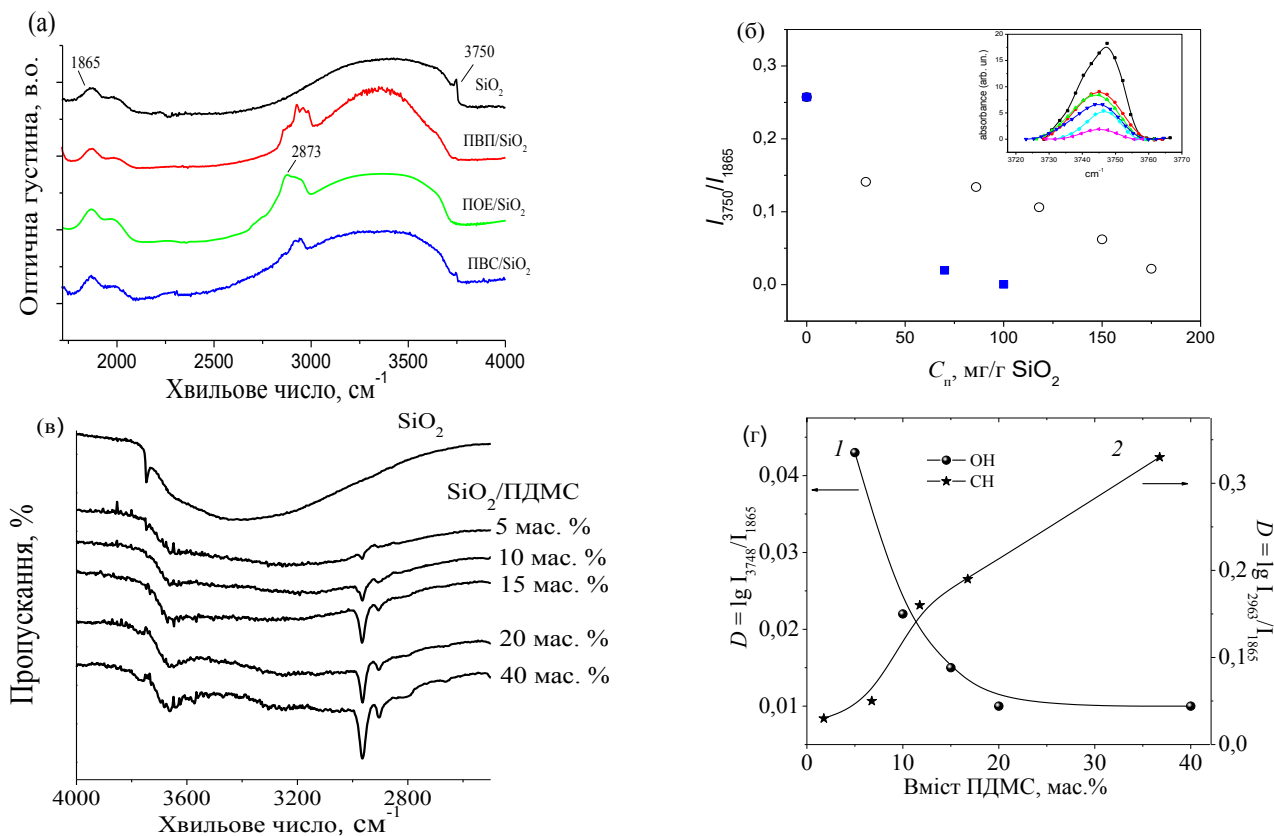


Рис. 4.9. ІЧ-спектри вихідного SiO₂ та модифікованого моношаром ПЕО, ПВС та ПВП (а) та різною кількістю ПДМС (в) і зміни інтегральної інтенсивності (I) смуги при 3750 см⁻¹, нормалізованої до смуги при 1865 см⁻¹, зі збільшенням концентрації полімеру (б) та залежність оптичної густини (D) смуг поглинання валентних коливань груп О–Н (1) і С–Н (2) від вмісту ПДМС на поверхні SiO₂ (б)

Отже, коли кількість адсорбованого полімеру відповідає моношару, властивості поверхні не визначаються силанольними групами кремнезему, але функціональні групи полімеру, прищепленого на поверхні, відіграють вирішальну роль у взаємодії з молекулами рідин. Якщо кількість адсорбованого полімеру менше моношару, взаємодія рідини відбувається як з силанольними групами поверхні кремнезему, так і з функціональними групами полімеру, адсорбованого на поверхні. Отже, теплота змочування полярними та неполярними рідинами визначається загальною поверхнею композиту, наявністю вільних силанольних груп SiO₂, доступних для взаємодії з водою та функціональними групами полімеру.

На рис. 4.10 наведено схему взаємодії полімерів з поверхнею кремнезему та можливу взаємодію молекул води з функціональними групами композитів.

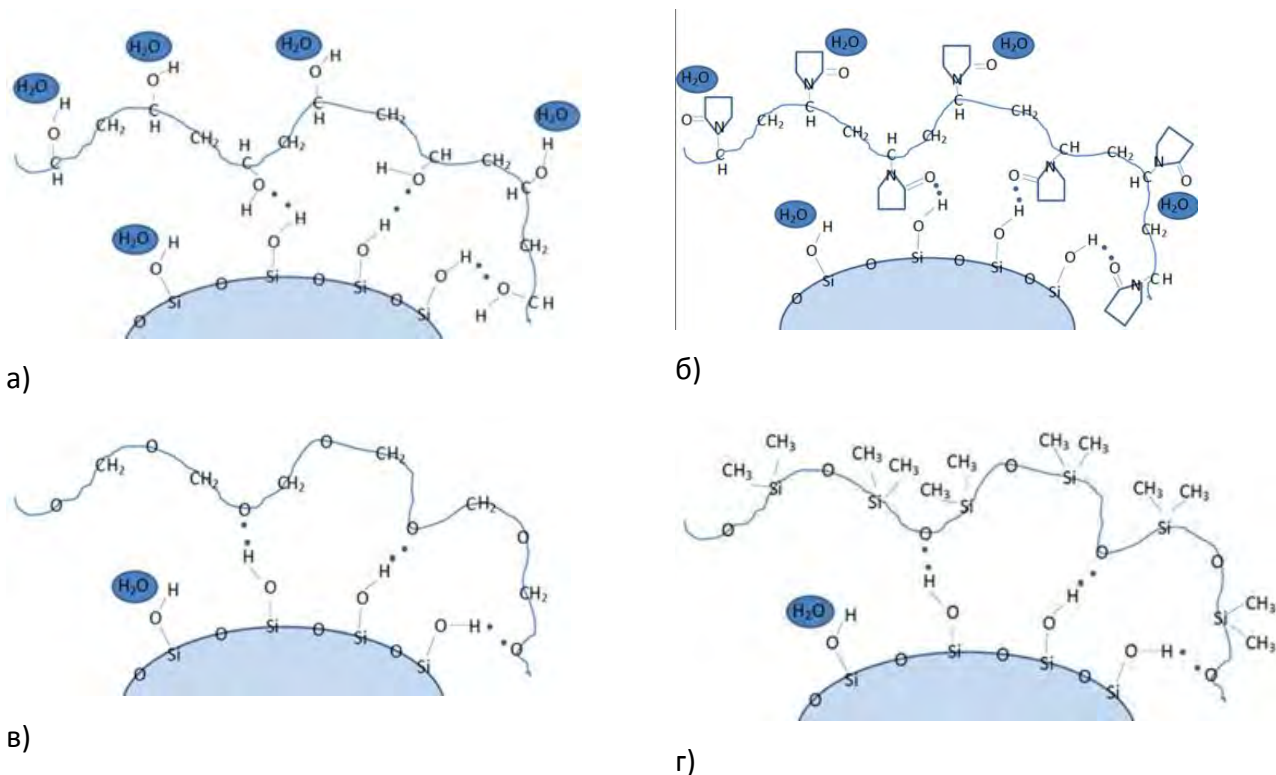


Рис. 4.10. Схема взаємодії полімерів з поверхнею SiO_2 : (а) ПВС, (б) ПВП, (в) ПЕО, (г) ПДМС. Біля гідрофільних груп полімерів і SiO_2 – позначки молекул води

Усі використані полімери взаємодіють з поверхнею кремнезему через утворення водневих зв'язків між їх функціональними групами та силаноловими групами поверхні кремнезему, як показано на рис. 4.10. Якщо SiO_2 модифікований ПВП, то водневі зв'язки між полімером і силанольними групами SiO_2 утворюються із участю кисню лактамних груп, з ПВС - киснем ОН-групи ПВС, у разі модифікації ПЕО та ПДМС киснем полімерного ланцюга взаємодіють з воднем силанольних груп. За даними ІЧ-спектроскопії полімерний моношар на поверхні SiO_2 утворюється, коли смуга на 3750 см^{-1} зникає. Ця смуга відповідає групам вільних силанолів. Кількість полімеру для модифікації змінювалося з метою отримання покриття поверхні полімером менше моношару і моношару (що відповідає максимальній адсорбції) на поверхні частинок SiO_2 . У першому випадку взаємодія поверхні композитів з водою додатково визначається як функціональними групами полімеру, так і силанольними групами поверхні SiO_2 , не

зв'язаними з полімером. У іншому випадку, коли концентрація полімеру перевищувала необхідну для утворення моношару, взаємодія поверхні композитів з водою переважно визначалося функціональними групами полімеру.

Рис.4.11 показує теплоти змочування водою, нормовані на 1 г та 1 м², для полімер-оксидних композитів з різними концентраціями ПВП, ПВА та ПЕО. При модифікації досліджуваними полімерами гідрофільність поверхні композитів може зменшуватися (у випадку ПЕО) або збільшуватися (у випадку ПВП та ПВА) залежно від природи полімеру та ступеня поверхневого покриття кремнезему. Як видно з рис. 4.11а, всі досліджувані композити характеризуються зменшенням теплоти змочування, розрахованою на 1г, з підвищенням вмісту полімеру в композиті. Це може бути викликано зміною характеру поверхні та зменшенням питомої поверхні. Оскільки таке зниження різне для різних композитів, значення їх теплоти змочування нормалізувались до 1 м² поверхні (рис. 4.11б). Для композитів ПВП/кремнезем питома теплота змочування водою зменшується на початковій ділянці кривої (рис. 4.11а) за рахунок зменшення загальної питомої поверхні композитів (рис. 4.12а).

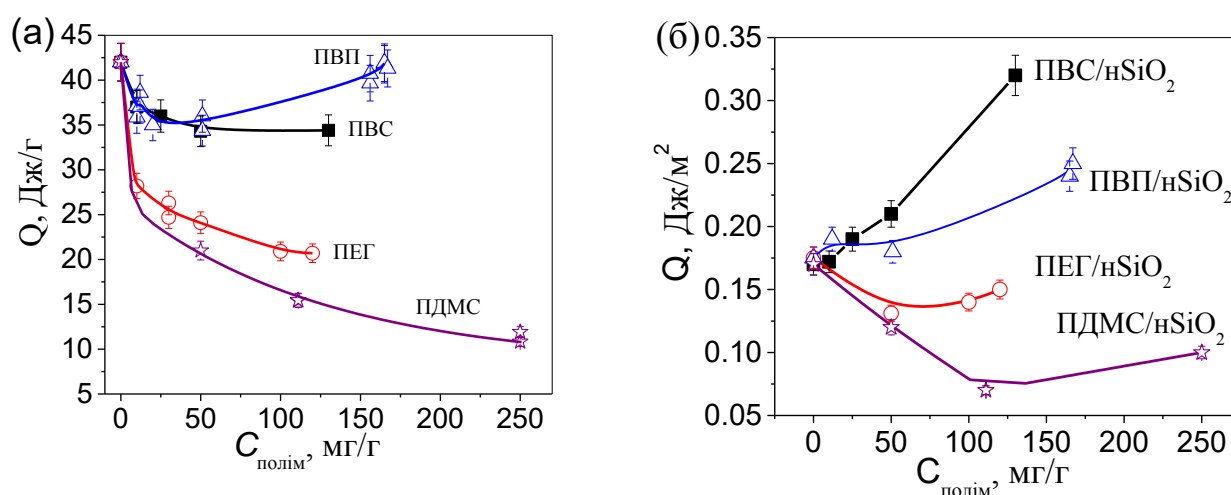


Рис. 4.11. Залежність теплот змочування водою, нормованих на 1 г (а) та 1 м² (б), для оксидно-полімерних композитів від концентрацій ПВП, ПВА та ПЕО в композитах

Однак при високому вмісті ПВП теплота змочування водою знову зростає майже до початкового рівня. Оскільки теплота змочування деканом зменшується

пропорційно питомій поверхні, відповідно, індекс гідрофільності K_h зростає (рис. 4.12б). Така поведінка свідчить про вищу гідрофільність поверхні, покритої ПВП, порівняно з вихідним кремнеземом, що підтверджується значеннями Q_v , нормованими на 1 м^2 (рис. 4.11). Ці дані корелюють з високою теплою розчинення ПВП (Дж/г) (50 Дж/г), що демонструє високу енергію сольватації, тобто активну взаємодію функціональних груп ПВП з водою. Для SiO_2 модифікованого ПВС збільшення Q_v , нормоване на 1 м^2 , спостерігається також із збільшенням концентрації полімеру (рис. 4.11б), але композити з ПЕО демонструють значне зменшення Q у воду зі збільшення вмісту полімеру в системі (рис. 4.11, б). Оскільки теплота розчинення ПЕО у воді має негативні значення (-10 Дж/г), що свідчить про низьку енергію сольватації, можна стверджувати, що ПЕО зменшує гідрофільність поверхні порівняно з вихідним кремнеземом. Підвищення поверхневої гідрофільності композитів ПВС/кремнезем в порівнянні з вихідним кремнеземом може бути спричинене як гідрофільними властивостями ПВС, так і вільними силанольними групами, що не взаємодіють з ПВС і залишаються на поверхні SiO_2 незв'язаними [281].

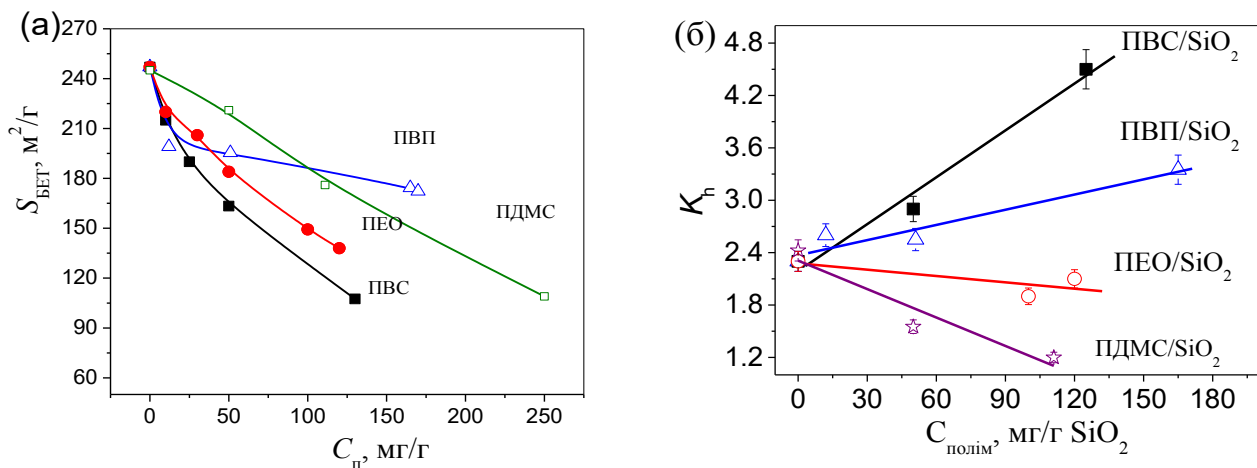


Рис. 4.12. Залежність $S_{\text{БЕТ}}$ (а) та індексу гідрофільності K_h (б) оксидно-полімерних композитів від вмісту ПВП, ПВА, ПЕО та ПВС

Таким чином, теплота змочування оксидно-полімерного композиту, загалом, визначається загальною площею поверхні композиту, наявністю вільних силанольних груп кремнезему, доступних для взаємодії з водою та функціональними групами полімеру. Залежно від природи функціональних груп

полімеру можуть відбуватись як збільшення (у випадку модифікування ПВС та ПВП), так і зменшення (у випадку модифікування ПЕО та ПДМС) поверхневої гідрофільності порівняно з вихідним SiO_2 (рис. 4.12б).

Відповідно до контактного кута змочування водою лише композити, модифіковані ПДМС, можуть бути класифіковані як гідрофобні (рис.4.13).

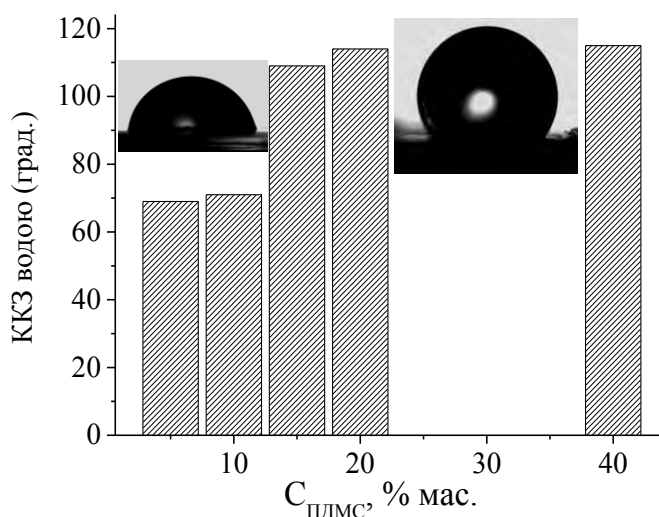


Рис. 4.13. Залежність контактного кута змочування водою від вмісту ПДМС

Встановлено, що ККЗ водою лінійно збільшуються зі збільшенням $C_{\text{ПДМС}}$ та визначено, що такі композити найбільш гідрофобні при $C_{\text{ПДМС}} = 15 - 40$ % мас.

Таким чином, було досліджено теплоти змочування полімер-оксидних композитів водою Q_v та деканом Q_d для чотирьох серій композитів складу ПЕО/ SiO_2 , ПВС/ SiO_2 , ПВП/ SiO_2 та ПДМС/ SiO_2 з різним вмістом полімеру. Значення Q_v та Q_d залежать від концентрації та природи полімеру в композиті. Теплота змочування полімер-оксидних композитів воду Q_v визначається питомою поверхнею ($S_{\text{БЕТ}}$) композиту, наявністю на поверхні кремнезему вільних силанольних груп, доступних для взаємодії з водою, і функціональними групами полімеру, і Q_d визначається переважно величиною питомої поверхні. Значення індексу гідрофільності залежить від типу полімеру: K_h зростає для композитів з ПВС та ПВП і зменшується для композитів з ПЕО та ПДМС із збільшенням концентрації полімеру. Гідрофільність поверхні порівняно з вихідним нанокремнеземом може або збільшуватися (ПВС та ПВП), або зменшуватися (ПЕО та ПДМС) залежно від природи функціональних груп полімеру.

РОЗДІЛ 5

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОФОБНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ ТА ПОЛІМЕРАМИ НАНОКРЕМНЕЗЕМУ

В п'ятому розділі представлено результати досліджень по синтезу гідрофобних композитів у вигляді високодисперсних матеріалів, наповнених наночастинками полімерів та плівок, показано взаємозв'язок між структурою композитів та їх фізико-хімічними та гідрофобними властивостями.

5.1. Вступ

Міжфазні явища в полімерних нанокомпозитах (ПНК) здатні відігравати значну роль щодо поліпшення властивостей а характеристик ПНК порівняно з властивостями чистої полімерної матриці та відповідних макрокомпозитів [441-446]. При створенні композитів на основі неорганічних наночастинок (НЧ) та полімерів спостерігається різний вплив твердої поверхні на структуру та фізико-хімічні властивості полімерів в залежності від концентраційного співвідношення між фазами НЧ/полімер внаслідок різної конформації полімерів в адсорбційному шарі. Структуроутворююча роль полімеру через взаємозв'язки з НЧ є вирішальним фактором поліпшення властивостей ПНК за рахунок фіксації високодисперсних НЧ в полімерній матриці, а також керування структурою і молекулярною динамікою міжфазового полімерного шару. Структура композитів НЧ/полімер суттєво відрізняється при різному вмісті полімеру: при низькому його вмісті композити являють собою високодисперсні порошки з досить розвиненою питомою поверхнею, а полімер практично весь знаходиться у зв'язаному стані в адсорбційному шарі, в той час як при великому вмісті полімеру композити являють собою наповнений НЧ полімер, в якому існує досить розвинена межа розподілу фаз тверда НЧ/полімер, що в цілому визначає властивості композитів. Крім того вид модифікування – фізична адсорбція, чи хімічне прищеплення ланцюгів до поверхні – мають суттєвий вплив на структуру і властивості межі розподілу фаз НЧ/полімер.

На додаток до фактичної ролі полімеру на межі розділу з НЧ, вирішальним для поліпшення властивостей ПНК є досягнення тонкої дисперсності НЧ у полімерній матриці [447-449], а також цілеспрямоване керування формуванням структури [450] і молекулярна динаміка міжфазного полімерного шару. Зокрема поряд із традиційними методами змішування та іншими методами отримання ПНК, орієнтованими на застосування, модифікування НЧ шляхом прищеплення полімерних ланцюгів (в центрі уваги даного розділу) виявилось ефективним шляхом поліпшення експлуатаційних властивостей ПНК [450-454].

Прищеплення полімерів на НЧ є дуже перспективним напрямком в розробці ПНК, оскільки здатне забезпечити ефективне керування властивостями наповнювача в полімерній матриці [447, 451] та однорідність покриття поверхні НЧ [455], а також здатність ПНК до самозбірки [456].

Гідрофобізовані наноксиди металів або металоїдів, наприклад пірогенний кремнезем, представляють інтерес з практичної точки зору, оскільки ці матеріали можуть бути кращими наповнювачами неполярних або слабополярних полімерів або більш відповідними гідрофобними матеріалами для інших практичних застосувань, ніж немодифіковані гідрофільні наноксиди [59, 65, 70, 258, 457].

Під час модифікації наноксидів змінюється не тільки структура поверхні, але й інші характеристики та властивості можуть бути сильно змінені. Ці аспекти детально описані в [59, 258, 457–466]. Для гідрофобізації наноксидів можуть бути використані різні низькомолекулярні модифікатори, такі як хлорсилани ($\text{Cl}_x\text{SiR}_{4-x}$, де $\text{R} = \text{CH}_3$ або інші органічні функціональні групи) та органосилани - $(\text{CH}_3\text{O})_x\text{SiR}_{4-x}$, зокрема ГМДС [467–473]. Крім того, гідрофобізація ПОМ може здійснюватися з полідиметилсилоксаном (ПДМС), який використовується у присутності диметилкарбонату (ДМК) як реагенту, що розриває силоксанові зв'язки, для модифікації твердої поверхні набагато товстішим функціональним шаром [476–478], ніж при модифікації з використанням згаданих вище силанів. Це має важливе значення з практичної точки зору, оскільки воно змінює не тільки взаємодію модифікованих непористих НЧ оксидів з полімерами або іншими компонентами композитів, але й морфологію та структуру модифікованих твердих речовин

залежно від характеристик немодифікованої поверхні і щеплений функціональний шар, що впливає на характеристики кінцевих композитів. Слід зазначити, що короткі ПДМС (олігомери) або циклічні диметилсилоксани можуть бути використані для гідрофобізації кремнезему, але при набагато вищих температурах реакцій, ніж при наявності ДМК.

Властивості нанооксид-вмісних композитів залежать від вторинної (агрегати НЧ) та третинної (агломерати агрегатів) структур [478–488]. Рівномірність або нерівномірність розподілу поверхневих гідроксилів (вихідних та залишкових) та щеплених на модифіковані нанооксиди функціональних груп можуть впливати на властивості кінцевих композитів з наповненими нанооксидами полімерами, наприклад, на властивості нанооксид-вмісних ПДМС порівняно з вихідними ПДМС [464-472, 489-499]. Тому представляє інтерес порівняння властивостей та характеристик гідрофобізованого нанокремнезему, попередньо модифікованого ПДМС з різними молекулярними масами, деполімеризованим з використанням ДМК, у взаємодії з додатковими кількостями ПДМС, фізично адсорбованими на немодифікованих та модифікованих нанокремнеземах.

Що стосується міжфазної рухомості полімеру, виявлено, що прищеплений полімерний шар є в основному нерухомим (згідно загальноприйнятій класифікації це жорстка аморфна фракція, ЖАФ [448, 500]). Однак у деяких випадках прищеплений полімер демонструє досить повільні релаксації, обумовлені головним чином взаємопроникненням фаз внаслідок міжфазних переплетень [501], та/або міжланцюгові зв'язки [502, 503].

Слід зауважити, що композитні системи з ПДМС, наповненим попередньо модифікованим ПДМС/ДМК нанокремнеземом, раніше не вивчалися, і з огляду на їх складність було проведено кілька серій детальних досліджень. Оскільки їх конкретні цілі, застосовані методики і апаратура дещо розрізнялися, то їх описання викладено далі в окремих підрозділах.

5.2. Композити складу наноксид-ПДМС

В підрозділі 5.1 приділено увагу дослідженню впливу співвідношення фаз і виду модифікування на структурні, термічні та релаксаційні властивості полімеру полідиметилсилоксану (ПДМС). Було синтезовано та досліджено серію композитів з різним співвідношенням фаз на основі нанокремнезему (SiO_2) та ПДМС. ПДМС різної довжини (ПДМС200, ПДМС1000 та ПДМС12500) адсорбували (14–80 % мас. ПДМС) та хімічно прищеплювали (16,2 % мас.) до поверхні SiO_2 з використанням диметилкарбонату (ДМК) як реагенту розриву силоксанових зв'язків, з подальшою фізичною адсорбцією ПДМС12500. Синтезовані композити вивчалися за допомогою декількох методів (SEM, FTIR, ТГ/ДТГ/ДСК, адсорбція-десорбція азоту, ДСК) для з'ясування міжфазної та температурної поведінки шару ПДМС на поверхні кремнезему залежно від типу зв'язку та довжини та вмісту полімеру.

5.2.1. Синтез та структура композитів з хімічно прищепленим та фізично-сорбованим ПДМС

Для модифікування кремнезему і виготовлення композитів обрано нанокремнезем А-300 (99,6 % SiO_2 , надалі в умовних назвах композитів позначений як А) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України і комерційні полідиметилсилоксани:

ПДМС200 лінійний (в'язкість $\sim 200 \text{ мм}^2/\text{с}$, надалі позначений як Р1), кінцеві групи $-\text{CH}_3$, $W_m \approx 4 \text{ кг/моль}$, ступінь полімеризації $d_p \approx 55$ мономерів/ланцюг, індекс полідисперсності $\text{PDI} \leq 1,1$;

ПДМС1000 (Р2, в'язкість $\sim 1000 \text{ мм}^2/\text{с}$) виробництва ЗДК «Кремнійполімер», Запоріжжя; характеризується $W_m \approx 8 \text{ кг/моль}$, $d_p \approx 105$, $\text{PDI} \approx 1,1$

ПДМС12500 (надалі Р3, виробництва «Wacker® АК 12500»), ступінь чистоти $> 99 \%$, в'язкість $\sim 12500 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, питома густина $\sim 0,97 \text{ г/см}^3$) від ТОВ «Силоксан». ПДМС12500 характеризується $W_m \approx 40 \text{ кг/моль}$, $d_p \approx 525$, $\text{PDI} \approx 1,2$ [504]. Ними модифіковано нанокремнезем А-300 з діаметром первинних НЧ $\sim 10 \text{ нм}$. Модифікація відбувалася шляхом прищеплення ланцюгів ПДМС (-200, -1000, -

12500) при фіксованій фракції ПДМС 28 % мас. у присутності каталізатора диметилкарбонату ДМК, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$, що розриває силоксанові зв'язки (Si-O-Si) [476, 505]. Реакцію розриву силоксанових зв'язків проводили при 200 °С на НЧ кремнезему з поверхнею, повністю вкритою ДМК. Згідно [478, 505] ця реакція найефективніше протікає саме при 200 °С. Слід зазначити, що, хоча процес прищеплення полімеру починається з ланцюгів ПДМС ~55, ~105 і ~525 мономерів/ланцюг, кінцева довжина прищеплених ланцюгів буде значно коротшою (згідно [506] як мінімум 6–8 мономерів на прищеплений ланцюг), внаслідок розриву $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ [476, 505]. Синтезовано серію модифікованих кремнеземів з однаковим вмістом (16,7 % мас.) хімічно зв'язаних різних ПДМС (у скляному реакторі, об'ємом 1 дм³, з мішалкою, 500 об/хв.) додаванням ДМК (скорочено Д), чистотою > 99,0 % мас., як реагенту для руйнування силоксанових зв'язків, який не впливає при цьому на модифікований кремнезему) без розчинника при 100 °С або 200 °С з використанням 10 г А-300, 2 г ПДМС та 2 г ДМК.

На наступній стадії РЗ, розчинений у н-гексані (з чистотою > 99,9 %) фізично адсорбувався у кількості 14–95 % мас. на немодифіковані або модифіковані ПДМС/ДМК кремнеземи (при $C_{\text{РЗ}} > 50$ % мас. композит стає відповідати визначенню ПДМС з наповненням модифікованим кремнеземом). Перед адсорбцією ПДМС зразки сушили при 100 °С протягом 1 год, потім додавали розчин (3 % мас.) РЗ у н-гексані, і суспензію ретельно перемішували. Сушили при кімнатній температурі протягом 24 год., після чого ще додатково при 100 °С протягом 3 год.

Були синтезовані три серії композитів, що відповідають трьом різним молекулярним масам щепленого ПДМС. Синтез проведено в два етапи комбінуванням газофазного та рідкофазного методів. Першим етапом було прищеплення ПДМС200, ПДМС1000 або ПДМС12500 (28 % мас.) на поверхню кремнезему в присутності ДМК у газоподібному дисперсійному середовищі. Взаємодія прищеплених ланцюгів з кремнеземом призводить до ковалентного зв'язку $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ між $-\text{Si}$ на поверхні кремнезему та кінцевим $-\text{Si}$ розірваного ланцюга ПДМС [478, 506]. Другим етапом була фізична адсорбція ПДМС12500 з

розчину ПДМС (1 % об.) у гексані на висушені зразки нанокремнезему (як модифікованого, так і немодифікованого). Слід зазначити, що основною взаємодією у випадку фізичної адсорбції є утворення водневого зв'язку між –ОН на поверхні кремнезему та –О– основного ланцюга ПДМС [478, 506, 507]. Було підготовлено кілька зразків у кожній серії, що відрізнялись за кількістю ПДМС12500 від 14 до 95 % мас. (детальніше в табл. 5.1 та 5.2). Для порівняння було синтезовано та вивчено додаткову серію зразків ПНК на основі немодифікованого кремнезему А300 та просто фізично адсорбованого ПДМС12500 (серія 1 у табл. 5.2). Перед адсорбцією ПДМС зразки оксиду сушили при 100 °С протягом 60 хв., потім додавали розчин ПДМС в гексані і суспензію перемішували. Після цього суспензію висушували при кімнатній температурі протягом 24 год, а потім при 100 °С протягом 3 год. у вакуумі.

Скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) було застосовано для аналізу морфології поверхні композитів з застосуванням польового емісійного скануючого електронного мікроскопа Quanta™ 3D FEG (FEI, США) з робочою напругою 30 кВ. СЕМ-зображення (рис. 5.1 та 5.2) було кількісно проаналізовані (рис. 5.3) з застосуванням програмного комплексу ImageJ (версія 1.51w) включно з плагіном для гранулометрії [508]. Найкращі результати одержано для зображень з максимальним збільшенням.

На рис. 5.2 показані СЕМ-зображення композитів на основі ПДМС12500, адсорбованих на ADP200 (рис. 5.2а,б) та ADP12500 (рис. 5.2в). Видно добре сформовані сферичні частинки розміром більше 20-30 нм (рис. 5.2б). Оскільки первинні частинки мають розмір ~10 нм, отже, зображення на рис. 5.2 відповідають адсорбційним утворенням типу {ядро (кремнезем)}–{оболонка (прищеплені ланцюги)}. Варто уваги, що зображення кластероподібних часток на рис. 5.2 не є відображенням дисперсії частинок поганої якості, оскільки підготовлені ПНК не є просто полімерні матриці, наповнені НЧ. Навпаки, результати СЕМ підтверджують утворення передбачених структурованих ПНК типу «ядро–оболонка» (кремнезем-полімер).

Таблиця 5.1

Текстурні характеристики зразків, отримані SCV/SVR методом з ізотерм адсорбції-десорбції азоту при 77,4 К

Зразок	Позначення	C_{P3} , % мас.	$S_{БЕГ}$, м ² /Г	V_p , см ³ /Г	$S_{напо}$, м ² /Г	$S_{месо}$, м ² /Г	$S_{макро}$, м ² /Г	$V_{напо}$, см ³ /Г	$V_{месо}$, см ³ /Г	$V_{макро}$, см ³ /Г	$\langle R_V \rangle$, нм	$\langle R_S \rangle$, нм
A-300	A	-	277	0,917	60	196	20	0,031	0,497	0,389	25,05	6,62
A-300	AP3_14	14	171	1,269	0,6	118	53	0	0,315	0,954	34,05	15,91
A-300	AP3_20	20	144	0,842	0,2	99	45	0	0,196	0,646	39,09	17,36
A-300	AP3_40	40	82	0,505	0,1	54	27	0	0,063	0,444	51,98	20,04
A-300/ПДМС200/ДМК	AP1D	-	165	0,686	3	147	15	0,002	0,414	0,271	20,94	8,12
A-300/ПДМС200/ДМК	AP1DP3_14	14	100	0,775	0,1	60	40	0	0,096	0,679	52,52	23,80
A-300/ПДМС200/ДМК	AP1DP3_20	20	94	0,782	1	59	34	0,001	0,183	0,598	34,16	17,94
A-300/ПДМС200/ДМК	AP1DP3_30	30	76	0,631	3	47	26	0,002	0,110	0,519	40,43	17,87
A-300/ПДМС200/ДМК	AP1DP3_40	40	59	0,301	2	45	12	0,001	0,089	0,211	35,85	11,80
A-300/ПДМС1000/ДМК	AP2D	-	172	0,603	24	140	8	0,015	0,442	0,146	17,83	6,19
A-300/ПДМС1000/ДМК	AP2DP3_14	14	124	0,861	1	89	34	0,001	0,281	0,580	31,40	14,91
A-300/ПДМС1000/ДМК	AP2DP3_20	20	106	0,932	0,2	58	48	0	0,115	0,816	54,49	28,05
A-300/ПДМС1000/ДМК	AP2DP3_30	30	64	0,604	0,9	36	27	0,001	0,082	0,521	41,44	20,07
A-300/ПДМС1000/ДМК	AP2DP3_40	40	56	0,407	0,2	36	20	0	0,036	0,371	51,18	19,67
A-300/ПДМС12500/ДМК	AP3D	-	196	0,655	54	136	6	0,030	0,495	0,130	16,77	5,14
A-300/ПДМС12500/ДМК	AP3DP3_14	14	109	0,853	0,9	66	42	0,001	0,155	0,698	44,60	21,36
A-300/ПДМС12500/ДМК	AP3DP3_20	20	99	0,739	2	67	31	0,001	0,167	0,572	44,39	19,40
A-300/ПДМС12500/ДМК	AP3DP3_30	30	77	0,664	2	47	28	0,001	0,101	0,562	41,51	18,90
A-300/ПДМС12500/ДМК	AP3DP3_40	40	60	0,314	1	45	14	0,001	0,068	0,246	45,79	14,37

Таблиця 5.2

Текстурні характеристики композитів, отримані з ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, та ДСК

зразок	$S_{\text{ВЕТ}}$ м ² /г	V_p см ³ /г	ΔH_c Дж/г	ΔT_g К	T_g °С	ΔC_p Дж/гК	$\Delta C_{p,n}$ Дж /гК	ΔH_{cc} Дж/г	ΔH_m Дж/г	КФ	РАФ	ЖАФ
серія 1 вихід. А-300			0	1	-129	0,48	0,48	33	29	0,00	1,00	0,00
ПДМС12500												
А-300 вихідний немодифікований	262	0,621										
А-300+ПДМС12500 (14%)	171	1,269	0			0	0	0	0	0,00	0,00	1,00
А-300+ПДМС12500 (20%)	144	0,842	0			0	0	0	0	0,00	0,00	1,00
А-300+ПДМС12500 (40%)	82	0,505	0	3	-128	0,03	0,08	3	1	0,00	0,16	0,84
А-300+ПДМС12500 (80%)	0	0	0	1	-129	0,31	0,39	19	22	0,00	0,81	0,19
А-300+ПДМС12500 (95%)	0	0	1	2	-129	0,37	0,40	22	27	0,03	0,81	0,16
А-300(72%)/ДМК/ПДМС200(28%) (ADP200)	165	0,686	0			0	0	0	0	0,00	0,00	1,00
ADP200+ПДМС12500 (14%)	100	0,775	0	13	-131	0,04	0,29	0	0	0,00	0,60	0,40
ADP200+ПДМС12500 (20%)	94	0,782	0	9	-129	0,03	0,15	0,45	1	0,00	0,31	0,69
ADP200+ПДМС12500 (30%)	76	0,631	0	5	-128	0,04	0,13	2	2	0,00	0,28	0,72
ADP200+ПДМС12500 (40%)	59	0,301	1	3	-129	0,08	0,21	6	5	0,06	0,42	0,52
ADP200+ПДМС12500 (80%)	0	0	0	1	-130	0,34	0,43	20	23	0,00	0,89	0,11
ADP200+ПДМС12500 (95%)	0	0	0	2	-129	0,41	0,43	24	28	0,00	0,90	0,10
А-300(72%)/ДМК/ПДМС1000(28%)(ADP1000)	172	0,603	0			0	0	0	0	0,00	0,00	1,00
ADP1000+ПДМС12500 (14%)	124	0,861	0			0	0	0	0	0,00	0,00	1,00
ADP1000+ПДМС12500 (20%)	106	0,932	0			0	0	0	0	0,00	0,00	1,00
ADP1000+ПДМС12500 (30%)	64	0,604	0	4	-128	0,02	0,07	1	1	0,00	0,14	0,86
ADP1000+ПДМС12500 (40%)	56	0,407	0	3	-129	0,04	0,10	3	3	0,00	0,21	0,79
ADP1000+ПДМС12500 (80%)	0	0	0	1	-129	0,32	0,40	19	20	0,00	0,83	0,17
ADP1000+ПДМС12500 (95%)	0	0	3	1	-129	0,38	0,44	21	28	0,08	0,84	0,08
А-300(72%)/ДМК/ПДМС12500(28%)(ADP12500)	196	0,655	1			0	0	0	1	0,00	0,00	1,00
ADP12500+ПДМС12500 (14%)	109	0,853	0	16	-130	0,02	0,14	0	1	0,00	0,30	0,70
ADP12500+ПДМС12500 (20%)	99	0,739	0	9	-129	0,02	0,10	0	1	0,00	0,21	0,79
ADP12500+ПДМС12500 (30%)	77	0,664	0	4	-127	0,02	0,07	1	1	0,00	0,14	0,86
ADP12500+ПДМС12500 (40%)	60	0,314	0	4	-129	0,05	0,13	4	4	0,00	0,26	0,74
ADP12500+ПДМС12500 (80%)	0	0	1	1	-129	0,26	0,34	16	19	0,03	0,68	0,29
ADP12500+ПДМС12500 (95%)	0	0	8	2	-129	0,26	0,35	14	27	0,22	0,57	0,21

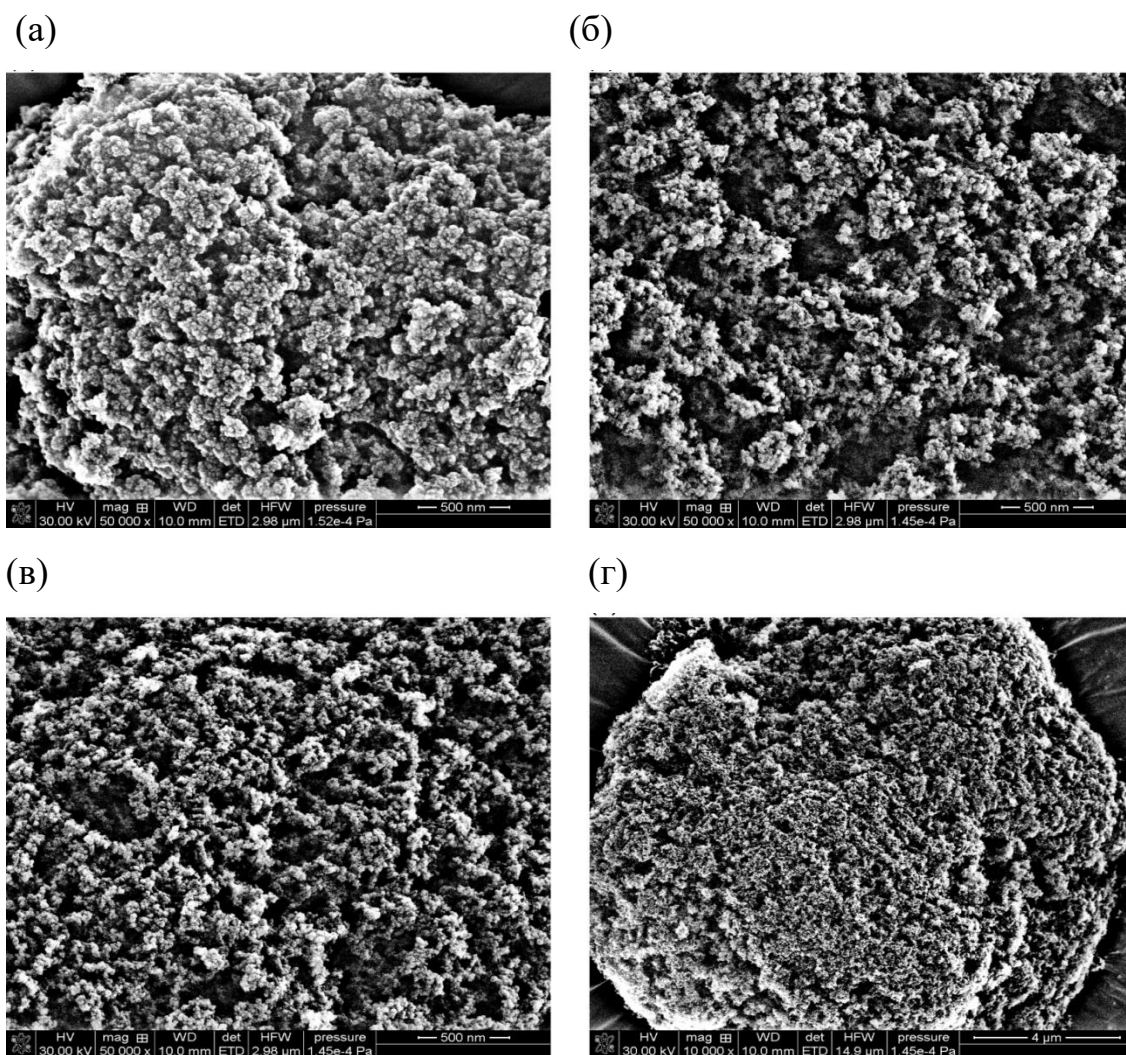


Рис. 5.1. СЕМ-зображення: (а) AP1D, (б) AP2D, (в, г) AP3D при різних збільшеннях, позначених масштабними рисками

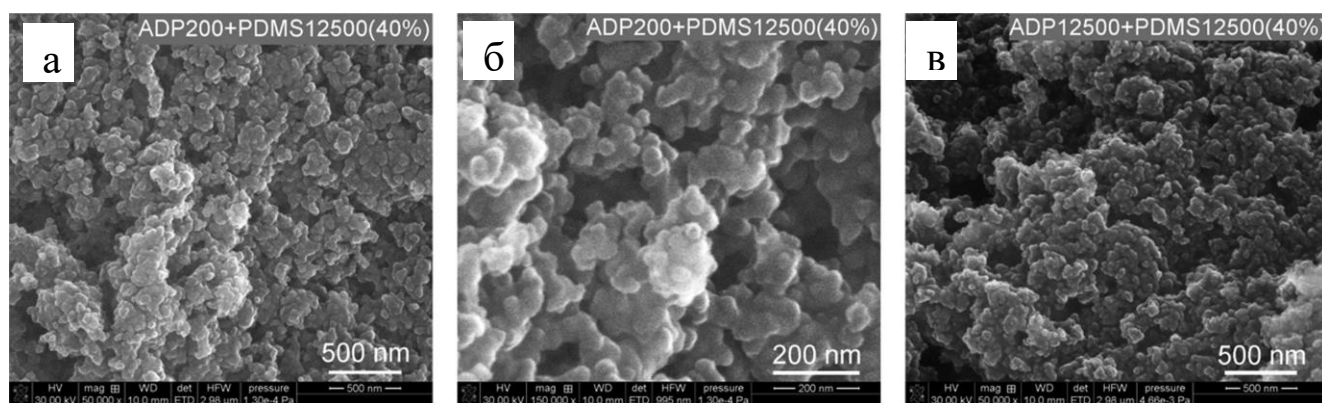


Рис. 5.2. СЕМ -зображення ПНК на основі ADP (кремнезему з прищепленими ланцюгами ПДМС) та адсорбованого ПДМС12500 при 40 % мас.: (а, б) – ADP200/ПДМС12500; (в) – ADP12500/ПДМС12500

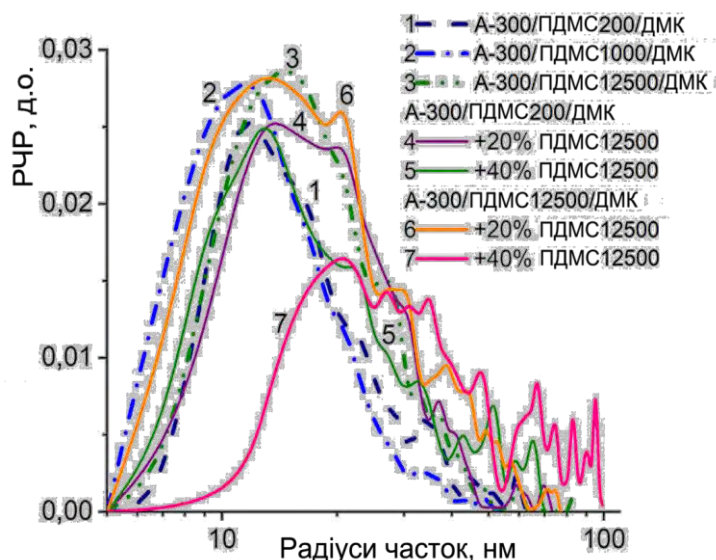


Рис. 5.3. РЧР А-300, хімічно модифікованого ПДМС/ДМК з додатковою фізичною адсорбцією ПДМС12500, розрахований з СЕМ-зображень з найбільшим збільшенням за допомогою гранулометричного плагіну ImageJ

У роботі [506] з подібними модифікованими частинками додаткові підтвердження були надані термогравіметричним аналізом, хоча при меншій кількості прищепленого полімеру. Існує ряд публікацій, які стосуються ПНК на основі немодифікованих НЧ і НЧ з адсорбованим ПДМС при заповненні адсорбційного шару ПДМС у межах від 5 до 80 % мас. [507, 509-511]. Морфологію, що вказує наявність окремих дисперсних частинок, можна простежити на СЕМ-зображеннях при невисокому вмісті ПДМС 20 та 40 % мас. [507], тоді як при більшому вмісті морфологія відповідає структурі суцільного об'єму ПДМС, наповненого НЧ. Аналізуючи результати СЕМ, можна сказати, що основна кількість полімеру розташовується на поверхні частинок. Зображення СЕМ (рис. 5.1) та зміни текстурних характеристик (табл. 5.1, рис. 5.4) показують, що хімічна модифікація А-300 шляхом Р1D призводить до утворення більш щільного покриття, ніж довгими полімерами Р2 або Р3. Мінімальні розміри модифікованих первинних НЧ ($R < 10$ нм) та малих агрегатів ($10 \text{ нм} < R < 100$ нм) хімічно модифікованого А-300 спостерігаються для АР2D (рис. 5.1 та 5.3, крива 2) порівняно з АР1D (рис. 5.3, крива 1) та АР3D (крива 3). Фізична адсорбція Р3 на ПДМС/ДМК-модифікованих кремнеземах призводить до значного збільшення

розмірів частинок, що спостерігаються на СЕМ-зображеннях (рис. 5.1, 5.3), особливо для AP3DP3_40 (рис. 5.3, крива 7), оскільки в їх агломератах (> 1 мкм) практично спостерігаються лише покриті ПДМС агрегати НЧ (без окремих наночастинок), і значення текстурних характеристик (табл. 5.1, $S_{\text{БЕТ}}$ і V) сильно зменшуються, особливо із збільшенням значення C_{P3} . Зрозуміло, цей ефект менший для AP3DP3_20 (рис. 5.3, крива 6) або AP2DP3_20 (рис. 5.3, крива 4), ніж для $C_{P3} = 40\% \text{ мас.}$ або $80\% \text{ мас.}$

Агломерати (> 1 мкм) спостерігаються для всіх досліджуваних систем (рис. 5.1d). В цілому їх середні розміри подібні до розмірів агломератів немодифікованого кремнезему [48, 83]. Однак вторинні структури модифікованого ПДМС/ДМК А-300 щільніші. Наприклад, насипна густина $\rho_b = 0,056$ і $0,050$ г/см³ для AP1D та AP3D, відповідно, більша, ніж у немодифікованого кремнезему, що має $\rho_b = 0,047$ г/см³, незважаючи на справжню густина ПДМС ($\rho_0 = 0,965$ г/см³) нижче, ніж у аморфного кремнезему ($\rho_0 = 2,2$ г/см³). Це пов'язано з прищепленими полімерними фрагментами, що заповнюють порожнечі між непористими НЧ, які були порожніми в немодифікованому нанокремнеземі. Нанокремнезем складається з НЧ, і відсутність пор у НЧ спричиняє не дуже велике зниження текстурних характеристик у композитах APxD (де $x = 1, 2$ та 3) (табл. 5.1, S та V). Насипна густина систем зростає після фізичної адсорбції P3, оскільки вони стають практично непористими при $C_{P3} \geq 80\% \text{ мас.}$ (тому для цих зразків деякі вимірювання були неможливими).

Середній радіус немодифікованих НЧ А-300 (оцінений за значенням $S_{\text{БЕТ}}$ як $3/(\rho_0 S_{\text{БЕТ}})$ при $\rho_0 = 2,2$ г/см³) дорівнює $r = 4,92$ нм. Він сильно збільшується для AP1D (9,81 нм) або AP3D (8,25 нм) (розраховується як $r = 3/[S_{\text{БЕТ}}(\rho_{0,\text{SiO}_2} C_{\text{SiO}_2} + \rho_{\text{ПДМС}} C_{\text{ПДМС}})]$ при відносному вмісті $C_{\text{SiO}_2} + C_{\text{ПДМС}} = 1$), подібному до значення r першого піку, що спостерігається в РПР композитів (рис. 5.3). Оцінка значень r за допомогою моделі сферичних частинок для AP3_14 (20, 40), AP1DP3_20 (40) та AP3DP3_20 (40) дає $r = 8,65$ (10,67; 21,45), 19,86 (20,06) та 18,85 (36,76) нм відповідно. В цілому ці зміни значень r відповідають тенденціям

змін у РПР (рис. 5.4), оцінених за зображеннями СЕМ (рис. 5.1). Вклад вузьких порожнеч (нанопор при $R < 1$ нм, табл. 5.1) між сусідніми НЧ менший у АР1D (рис. 5.4б), ніж у АР2D (рис. 5.4в) або АР3D (рис. 5.4г); тобто Р1D (короткий ПДМС) є більш ефективним модифікатором нанокремнезему, ніж довший ПДМС (Р2 та Р3).

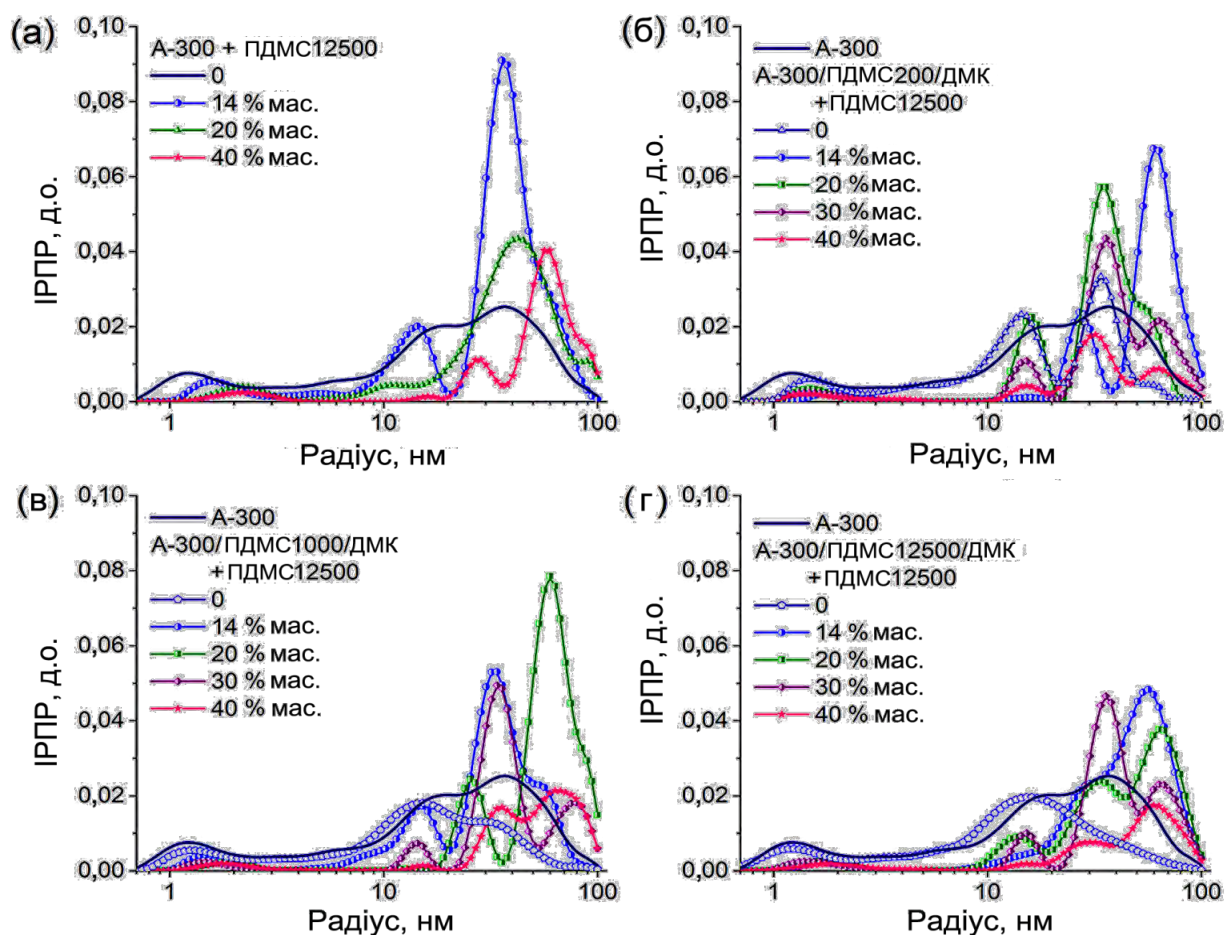


Рис. 5.4. Інкрементальні розподіли пор за розміром: (а) А-300 вихідного і з фізично адсорбованим Р3; (б) А-300 вихідного, модифікованого Р1D, і з фізично адсорбованим Р3; (в) А-300 вихідного, модифікованого Р2D, і з фізично адсорбованим Р3; (г) А-300 вихідного, модифікованого Р3D і з фізично адсорбованим Р3 (вміст фізично адсорбованого Р3 вказано на рисунку)

Текстурні характеристики – питому поверхню та пористість визначали за ізотермами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту з допомогою адсорбційного аналізатора Micromeritics ASAP 2020. Перед вимірюванням зразки обезгажували при 110 °С протягом 12 год. Питому поверхню (табл. 5.1,5.2, $S_{\text{БЕТ}}$)

розраховували за стандартною методикою БЕТ [112]. Загальний об'єм пор (табл. 5.1, 5.2, V_p) оцінювали за адсорбцією азоту при $p/p_0 \approx 0,98-0,99$; де p та p_0 позначають рівноважний тиск та тиск насичення азоту при 77,4 К відповідно [117, 118]. Дані десорбції азоту використовувались для обчислення розподілу пор за розмірами (РПР, диференціали $f_V \sim dV_p/dR$ і $f_S \sim dS/dR$) шляхом процедури самоузгодженої регуляризації (SCR) за умови невід'ємності ($f_V \geq 0$ при будь-яких радіусах пор R) при фіксованому параметрі регуляризації $\alpha = 0,01$. Була застосована складна модель пор із щілиноподібними (S) та циліндричними (C) порами та порожнечами (V) між сферичними НЧ, упакованими у випадкові агрегати (метод SCV/SCR). Використовувалися параметри, що відповідають кремнезему (V або SCV модель пор) та полімеру (модель SC) [157].

Диференційні РПР по об'єму пор $f_V(R) \sim dV/dR$, $\int f_V dR \sim V_p$ були перераховані на інкрементальні РПР (ІРПР) (рис. 5.3) при $\Phi_V(R_i) = (f_V(R_{i+1}) + f_V(R_i))(R_{i+1} - R_i)/2$, даючи $\sum \Phi_V(R_i) = V_p$. Функції $f_V(R)$ та $f_S(R)$ також використовувались для розрахунку внесків нанопор (V_{nano} та S_{nano} при $0,35 \text{ нм} < R < 1 \text{ нм}$), мезопор (V_{meso} та S_{meso} при $1 \text{ нм} < R < 25 \text{ нм}$) та макропор (V_{macro} та S_{macro} при $25 \text{ нм} < R < 100 \text{ нм}$) (табл. 5.1, 5.2) [157]. Значення середніх радіусів пор $\langle R_V \rangle$ та $\langle R_S \rangle$ (табл. 5.1, 5.2) були розраховані як відношення першого моменту $f_V(R)$ або $f_S(R)$ до нульового моменту (інтегрування проводилось в діапазоні 0,35–100 нм) $\langle R \rangle = \int f(R)RdR / \int f(R)dR$.

Результати досліджень ізотермічної адсорбції–десорбції азоту, а саме значення питомої поверхні, $S_{\text{БЕТ}}$ та середнього об'єму пор, V_p , наведені в табл. 5.1, 5.2. На рис. 5.5 порівняльно представлені всі результати у вигляді залежності $S_{\text{БЕТ}}$ (рис. 5.5а) та V_p (рис. 5.5б) від заповненості полімером адсорбційного шару. При фізичній адсорбції ПДМС12500 на немодифікованому кремнеземі А300 $S_{\text{БЕТ}}$ (початкова $\sim 260 \text{ м}^2/\text{г}$) демонструє очікуване зменшення (табл. 5.1, 5.2, рис. 5.5а), оскільки полімер покриває зовнішні поверхні і поступово заповнює доступні порожнини (пори) агломератів [509, 511]. При адсорбції полімеру до 40 % мас. ПДМС $S_{\text{БЕТ}}$ зменшується до $82 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 5.1, 5.2). Пористість (табл. 5.1, 5.2 V_p) також сильно зменшується після адсорбції ПДМС12500, особливо при $C_{P3} = 40 \%$

мас. (зразки при $C_{P3}=80$ та 95 % мас. не вимірювали, оскільки вони мають не дисперсну, а об'ємну структуру). Це також добре видно на СЕМ-зображеннях (рис. 5.1, 5.2) та розподілі розмірів пор (рис. 5.4). Модифікація А-300 фізично адсорбованим РЗ призводить до зсуву РПП у бік більших розмірів пор (рис. 5.4а), а значення R_V та R_S зростають (табл. 5.1, 5.2).

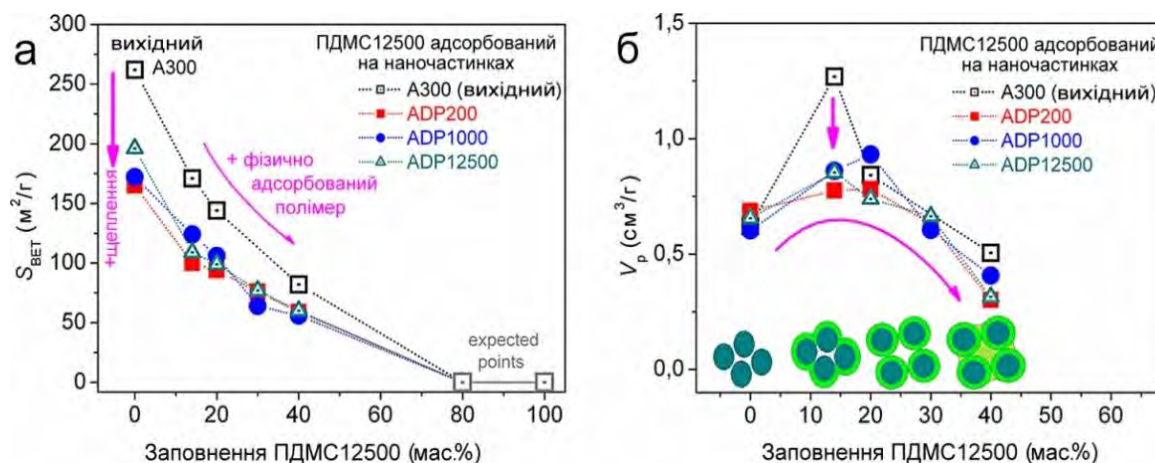


Рис. 5.5. Залежності (а) питомої поверхні, S_{BET} та (б) середнього об'єму пор, V_p , від заповнення адсорбційного шару полімером, тобто ПДМС12500 для всіх досліджуваних зразків. Стрілки позначають зміни, спричинені модифікацією і збільшенням адсорбованої фракції ПДМС12500. Схеми вставки до (б) показують спрощені моделі пояснення впливу на V_p з точки зору зміни розподілу полімер-частинки.

Модифікація нанокремнезему А-300 шляхом щеплення (хімічна модифікація) призводить до зменшення S_{BET} , причому, чим менша початкова довжина прищеплених ланцюгів, тим меншим стає S_{BET} (рис. 5.5а). Можливим поясненням цього є припущення щеплення в разі ADP12500 полімерних щіток трохи більшої висоти порівняно з ADP200 та ADP1000, внаслідок того, що розрив силіоксанових зв'язків ПДМС12500 дає довші фрагменти [506]. При фізичній адсорбції ПДМС12500 на модифікованих частинках S_{BET} знижується далі, як і слід було очікувати (рис. 5.5а). Значення S_{BET} не залежать від початкової довжини ланцюгів при модифікації. Хімічна модифікація А-300 і подальша фізична адсорбція ПДМС12500 призводять також до зменшення пористості (табл. 5.1, 5.2).

Інтенсивність ІРПР зменшується (рис. 5.4б-г), але зсув РПР у бік більших розмірів пор менш значущий, і значення $\langle R_V \rangle$ та $\langle R_S \rangle$ не демонструють тієї ж тенденції, що і для зразків А-300/ПДМС12500 (табл. 5.1, 5.2). Цю різницю можна пояснити кількома факторами: (I) тип зв'язку ПДМС (фізичний або хімічний), (II) зміна довжини вихідного ПДМС та її фрагментів після реакцій з ДМК, (III) різниця температур реакцій та фізична адсорбція, (IV) присутність н-гексану як розчинника при фізичній адсорбції ПДМС12500. Результати визначення об'єму пор V_p , зокрема його залежність від наповненості адсорбційного шару полімером на рис. 5.5б, на перший погляд виглядають неочікуваними: протягом перших етапів фізичної адсорбції полімеру (тобто при 14 та 20 % мас. ПДМС12500) V_p збільшується. Це, однак, можна пояснити з огляду на «пірогенну» морфологію (фрактальну будову) досліджуваних НЧ. Наприклад, об'ємна густина вихідного А-300 становить $\rho_b \approx 0,05$ г/см³, що відповідає порожньому об'єму $V_{em} = 1/\rho_b - 1/\rho_0$ (де ρ_0 – істинна густина аморфного кремнезему, тобто 2,2 г/см³) [478] у фрактальному порошок 19,5 см³/г. Таким чином, V_p на рисунку 5.5б (що представляє об'єм, заповнений адсорбованим азотом при $p/p_0 \approx 0,99$), значно менший, ніж V_{em} . На перших стадіях фізичної адсорбції ПДМС (14–20 % мас. ПДМС12500) на немодифікований кремнезем відстані між НЧ можуть збільшуватися, утворюючи, таким чином, додаткові та/або більші пори у внутрішній та зовнішній зонах агломератів (вставка схеми на рис. 5.5б). Подальша адсорбція полімеру (30–40 % мас. ПДМС12500) призводить до заповнення вищезазначених пор, що проявляється у зменшенні V_p на рис. 5.5б. Що стосується впливу модифікації, то він помітний лише при найменших ступенях адсорбції полімерів (14 % мас. ПДМС12500 на рис. 5.5б), оскільки V_p у модифікованих зразках значно поступається V_p зразків немодифікованого А-300. Найімовірніше, модифікація А-300 призводить до появи утворень {ядро (НЧ, розміром ~ 10 нм)}–{оболонка (коротка полімерна щітка, 6–8 мономерів)} більшого розміру, ніж у вихідного кремнезему. При менших ступенях адсорбції ПДМС12500 імовірнішим є утворення більших за розміром об'єктів ядро-оболонка, оскільки оболонки складаються з коротких щіток (а у випадку немодифікованого А-300

щітки взагалі відсутні) та додаткових ланцюгів ПДМС12500 (тобто, ~525 мономерів або менше). Зміни V_p детальніше розглядаються далі у світлі результатів досліджень молекулярної динаміки.

Підсумовуючи результати досліджень ізотермічної адсорбції–десорбції азоту, визначені $S_{\text{БЕТ}}$ та V_p (рис. 5.4, 5.5) дають підстави припускати, зокрема у згоді з СЕМ (рис. 5.1, 5.2, 5.3), що зовнішні поверхні та зовнішні/внутрішні порожнечі повністю покриваються при ≥ 40 % мас. заповненні ПДМС12500.

Дослідження структури композитів за допомогою ІЧ-спектроскопії проводили за допомогою з допомогою Specord M80 зразки ПДМС-модифікованого кремнезему пресувалися в тонкі пелети (15–20 мг). Спектри пропускання (4000 – 1200 cm^{-1}) реєструвалися з дискретністю 4 cm^{-1} . Для реєстрації спектрів в діапазоні 2000 – 300 cm^{-1} зразки змішувалися з KBr (Sigma-Aldrich, для спектроскопії) у пропорції 1:400, і після ретельного перемішування пресувалися в тонкі пелети.

Найцікавіші результати ІЧ-спектроскопічних досліджень стосуються піку, розташованого на ~ 3750 cm^{-1} , обумовленого присутністю на поверхні кремнезему вільних силанольних груп Si–OH [109]. Після адсорбційного нанесення ПДМС1000 (зразок AP2D) та ПДМС12500 (зразок AP3D) величина піку різко зменшується; крім того, він майже зникає після нанесення ПДМС200 (зразок AP1D), тобто дуже коротких полімерних ланцюгів (6–8 мономерів в ланцюгу) [506]. За даними ІЧ-спектроскопії при прищепленні коротких ланцюгів ПДМС збурення гідроксилів на поверхні SiO_2 майже повне (100 %) та рівномірне, тобто спостерігається утворення більш щільного функціонального шару в AP1D, яке підтверджується практичною відсутністю (ступінь заміщення $\Theta > 0,95$) ІЧ-смуги вільних силанолів при 3750 cm^{-1} (рис. 5.6а) Тоді як при взаємодії з довгими ланцюгами ПДМС ступінь збурення поверхневих гідроксилів близько ~ 60 %: аналогічні зразки з ПДМС1000 (рис. 5.6б) або ПДМС12500 (рис. 5.6в) характеризується ступенем збурення силанолів взаємодією з макромолекулами ПДМС $\Theta = 0,60$ – $0,63$. Слід зазначити, що підвищення температури реакції від 100 °C до 200 °C слабо підвищує значення Θ (рис. 5.6в).

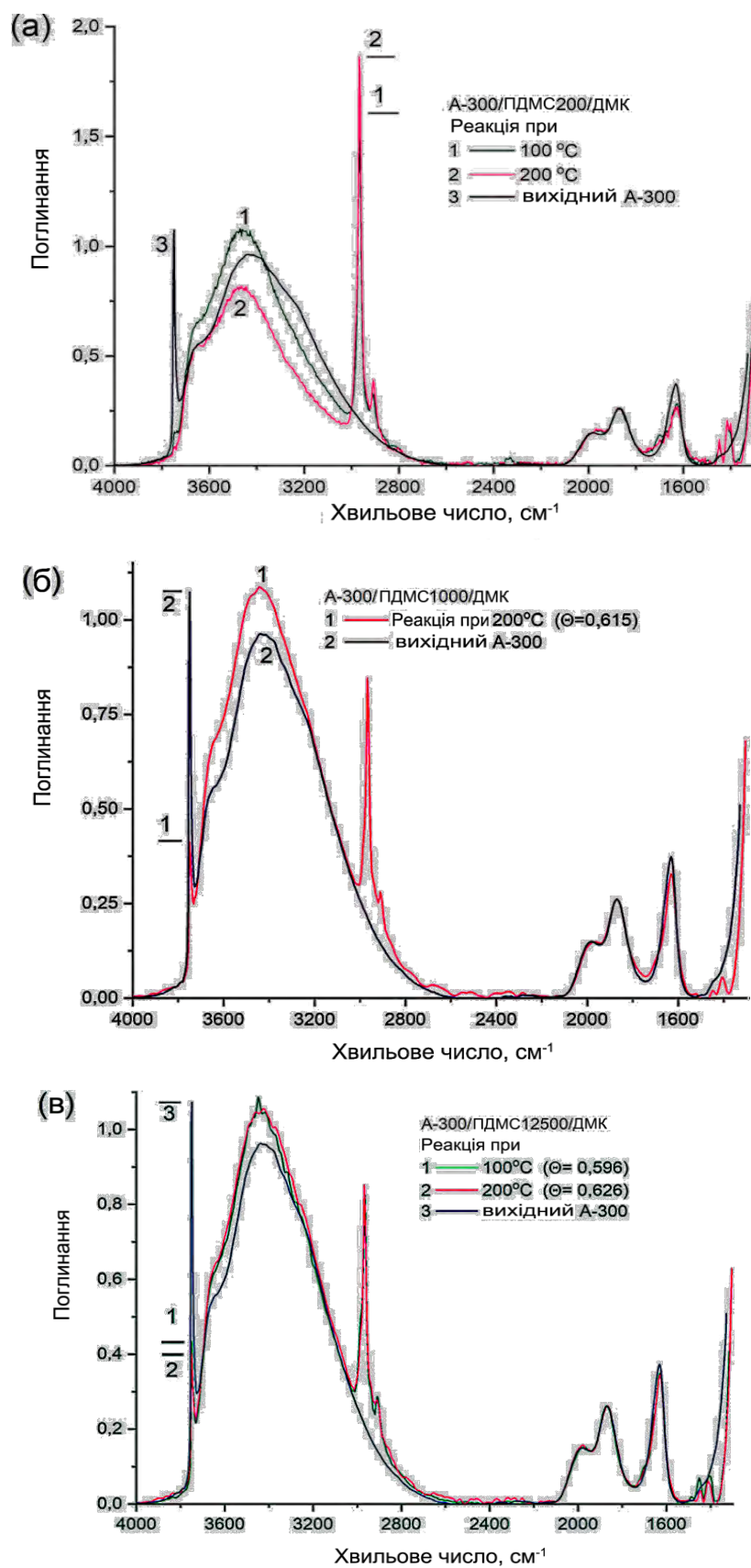


Рис. 5.6. ІЧ-спектри А-300, немодифікованого та хімічно модифікованого (а) P1D, (б) P2D та (в) P3D при 100 °С або 200 °С (рівень похибки становить $< \pm 1 \%$)

Незважаючи на $\Theta > 0,95$ для AP1D, спостерігається широка смуга зв'язаних водневими зв'язками силанолів та зв'язаної води на $3600\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (рис. 5.6а), а також для AP2D (рис. 5.6б) та AP3D (рис. 5.6в). Це можна пояснити більшою кількістю точок контактів у випадку коротких ланцюгів ПДМС через наявність більшої кількості вільних кінців ланцюгів [511, 141]. Тому можна припустити, що початкове використання коротких ланцюгів ПДМС (~ 55 мономерів/ланцюг або, після щеплення, $\sim 6\text{--}8$ мономерів/щеплений ланцюг) сприяє рівномірному покриттю поверхні кремнезему при модифікуванні. З іншого боку, використання довгих ланцюгів ПДМС (~ 105 , ~ 525 мономерів/ланцюг), дає неоднорідні покриття, хоча кінцева довжина щеплених ланцюгів і зменшується внаслідок процесу розриву --Si--O--Si-- [476, 505, 163]. Можливе пояснення цієї різниці полягає в тому, що ступінь розриву зв'язків початково довгих ланцюгів ПДМС обмежений. Молекула ДМК, що розриває зв'язок, може отримати доступ до коротших початкових ланцюгів ПДМС у більшій кількості точок порівняно з довгими [506, 163], оскільки довгі ланцюги є більш складчастими та переплутаними між собою, заважаючи таким чином утворенню багатьох розривів зв'язків.

Крім того, в ІЧ-спектрах зразків кремнезему модифікованих ПДМС спостерігається плече на $3680\text{--}3660\text{ см}^{-1}$, яке може бути віднесене до силанолів, які є погано доступними для фрагментів ПДМС і розташовані в неглибоких порах на поверхні НЧ [65]. Таким чином, залишається певна гідрофільність модифікованих кремнеземів; однак дані ТГ (рис. 5.7а) показують, що кількість води, десорбованої при нагріванні модифікованих кремнеземів, невелика і залежить від типу модифікації кремнезему. Порівняння інтегральної інтенсивності піку при 3750 см^{-1} для модифікованих кремнеземів з немодифікованим А-300 дозволяють припустити, що прищеплення коротких полімерних ланцюгів обумовлює більший ступінь взаємодії полімер-частинки кремнезему.

Термічний аналіз при нагріві зразків проводився з використанням обладнання STA 449 F1 Jupiter[®] (Netzsch, Німеччина), зразок масою 11 мг поміщали в

корундовий тигель, потік повітря становив 50 мл/хв., швидкість нагріву 10 °С/хв., діапазон температур 30–950 °С, ТГ-ДСК датчик термопарного типу, програмне забезпечення Proteus®. Для порівняння використовувався пустий корундовий тигель. Газові продукти, що виділялися при розкладанні матеріалів, аналізували за допомогою як спектрометра VERTEX 70v FT-IR Spectrometer (Bruker, Німеччина), так і квадрупольного мас-спектрометра QMS 403D Aëolos (Netzsch, Німеччина), під'єднаних до СТА-установки. Мас-спектрометричні дослідження велися в діапазоні від 10 до 200 а.о.м. FTIR-спектри реєструвалися в діапазоні 4000–600 см⁻¹, робилося 16 сканувань на спектр при роздільній здатності 4 см⁻¹. ІЧ-спектри продуктів термолізу реєструвалися в діапазоні 4000–300 см⁻¹ з використанням як спектрофотометра Specord M80 (Carl Zeiss, Німеччина), так і FTIR спектрофотометра Bruker у поєднанні з інструментом порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR) із використанням діамантового кристала.

Хімічна модифікація нанокремнезему реактивами гідрофобізації з малими (наприклад, ГМДС або іншими силанами) або великими (ПДМС) молекулярними масами не дозволяє повністю видалити залишкові силаноли та зв'язану воду, оскільки вони знаходяться у важкодоступних місцях у вузьких порах або порожнечках між сусідніми наночастинками [65, 66, 478]. Однак ця локальна (швидше внутрішньо) гідрофільність не впливає на всю загальну гідрофобність матеріалів [48, 53]. Слід зазначити, що ці внутрішньочастинкові силаноли та молекули води можна видалити при нагріванні до 550–700 °С [65, 66, 70]. Слід зазначити, що дуже мала кількість залишкових силанолів може залишатися при нагріванні навіть при 1000 °С. Особливості модифікації поверхні кремнезему за допомогою ПДМС, хімічно (з ДМК) або/та фізично зв'язаного з НЧ, добре спостерігаються в експериментах із підвищенням температур, що призводить до розкладання функціонального шару на поверхні нанокремнезема. Ці ефекти спостерігаються на термогравиметрії (ТГ), диференціальній ТГ (ДТГ) та термограмах диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) (рис. 5.7), ІЧ-спектрах продуктів реакцій термодеструкції поверхневого функціонального шару.

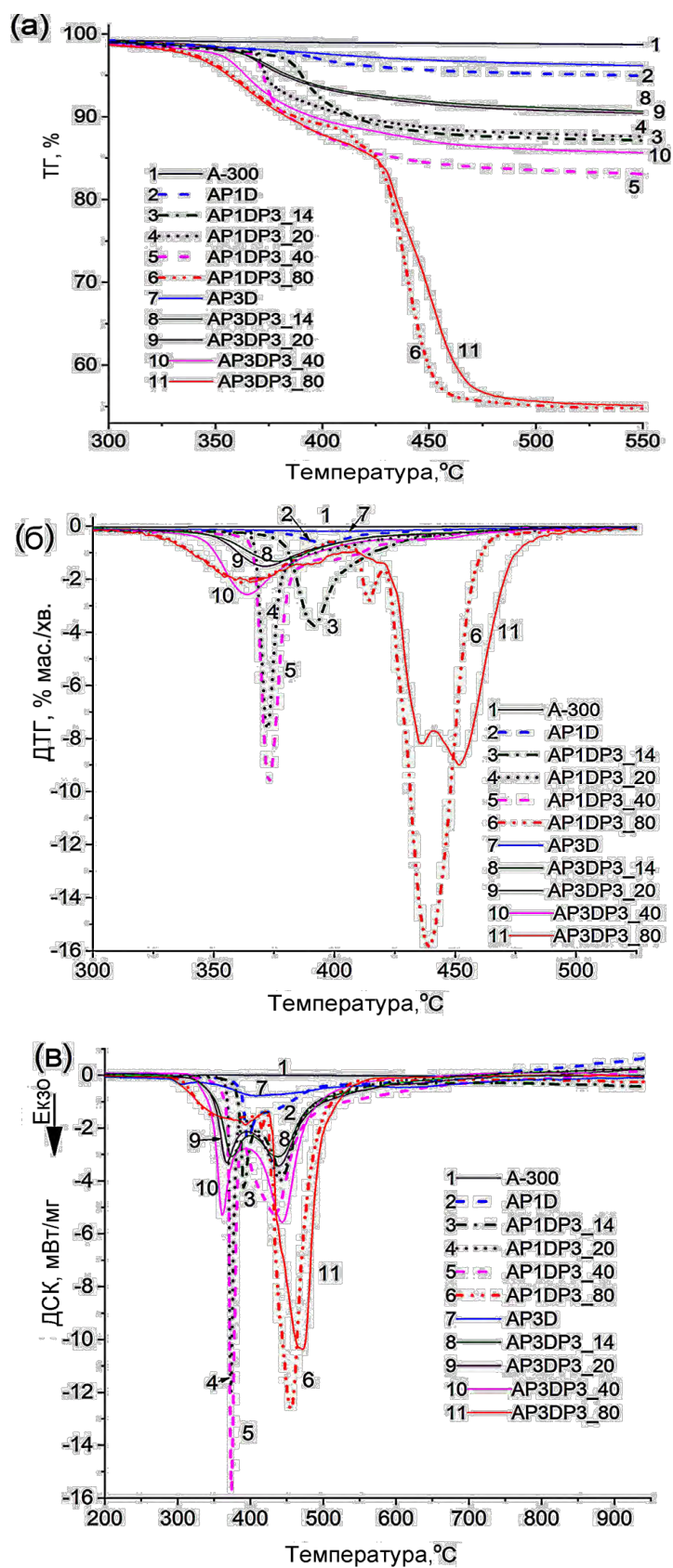


Рис. 5.7. (а) ТГ, (б) ДТГ та (в) ДСК криві для зразків немодифікованого діоксиду кремнію (1), AP1D (2), AP1DP3 (3–6), AP3D (7) та AP3DP3 (8–11) (рівень похибки $< \pm 0,5\%$)

Теплова поведінка та термоактивоване розкладання ПДМС як окремо, так і зв'язаного з немодифікованими або модифікованими твердими частинками залежить від багатьох факторів: (I) склад дисперсійного середовища (з киснем/водою або інертною атмосферою), (II) швидкість нагрівання (що впливає на розкладання в кінетичній або дифузійній областях), (III) кількість ПДМС, M_w та тип зв'язку з твердою поверхнею, (IV) наявність твердих речовин (каталізаторів), (V) хімічна структура, морфологія та текстура твердих речовин тощо [523-534]. Теплове окислення (у повітрі) вихідного ПДМС ефективно відбувається при 350–420 °С (розрахункова енергія активації $E_a \approx 126$ кДж/моль), однак випадкове розподілення термічної деполімеризації лише ПДМС відбувається при 420–480 °С ($E_a \approx 176$ кДж/моль) з утворенням циклічних диметилсилоксанів (переважно з 3–7 ланок) [533, 534]. Можна припустити, що деякі особливості термічного окислювального та деполімеризаційного руйнування ПДМС, хімічно і фізично зв'язаних з нанокремнеземом, можуть бути подібними до характеристик лише ПДМС, але також можна очікувати деяких відмінностей.

Немодифікований А-300 містить невелику кількість адсорбованої води та відносно невеликий вміст поверхневих гідроксилів (рис. 5.5). Молекулярна та асоціативна десорбція води є ендотермічною, а енергія активації другого процесу відносно висока (до 250–300 кДж/моль), особливо для залишкових силанолів, віддалених один від одного [512]. Отже, залишкові силанолі, що залишилися після модифікації нанокремнезему ПДМС/ДМК, можуть впливати на термічний розпад ПДМС (наприклад, через гідроліз силоксанових зв'язків десорбованими молекулами води, які також утворюються внаслідок окислення груп CH_3). Під час термодеструкції ПДМС в атмосфері, що містить кисень, відбувається деполімеризація (з утворенням на поверхні кремнезему невеликих циклічних диметилсилоксанів 3–7 ланок та SiOH -груп) та окислення груп CH_3 (даючи різні продукти до кінцевих CO_2 і H_2O) паралельно з утворенням агломератів НЧ. Загалом процеси можуть забезпечити екзотермічний ефект, що підтверджується кривими ДСК для досліджуваних зразків (рис. 5.7).

Максимальна швидкість основних процесів розкладання (рис. 5.7), криві ДТГ, та ДСК) залежить від складу досліджуваних зразків. Слід зауважити, що згідно з механізмом реакції деполімеризації вихідного ПДМС за участю ДМК з подальшою взаємодією з кремнеземом [505, 535], ДМК не входить в структуру модифікованого кремнезему. Перші екстремуми при більш низьких температурах зумовлені як окисненням, так і деполімеризацією (окислювальною деполімеризацією) хімічно або/та фізично зв'язаного ПДМС. Це відповідає максимальним втратам маси, на відміну від інших екстремумів (деполімеризація, глибоке окислення SiCH_3 та утворення SiO_2) з більшим екзотермічним ефектом, але при значно менших втратах маси (через приєднання кисню до атомів Si з утворенням кремнезему). Слід зазначити, що при швидкості нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$ або більше, процеси можна віднести до області дифузії [526]. Тому в товщі шару ПДМС термодеградація відбувається повільніше, а екстремуми ДТГ/ДСК зміщуються у бік вищих температур.

Криві ТГ/ДТГ/ДСК для AP1D та AP3D сильно відрізняються (рис. 5.7) через різну організацію функціональних шарів, які фігурують у всіх експериментах, описаних вище. Різниця в структурі AP1D та AP3D впливає на поведінку P3, фізично зв'язаного в різних кількостях із модифікованими кремнеземами (рис. 5.7), навіть при $C_{P3} = 80\%$ мас. Однак різниця в поведінці AP1DP3 та AP3DP3 зменшується зі збільшенням кількості фізично зв'язаного P3.

Теоретичні моделі показують [52, 536, 537], що фрагменти ПДМС, прикріплені до кластерів кремнезему, мають тенденцію максимізувати площу контакту з поверхнею кремнезему, а також між сусідніми молекулами ПДМС або поверхневими фрагментами для зменшення вільної енергії систем.

Метою наступної серії досліджень було поглиблене вивчення властивостей міжфазного полімеру в таких ПНК.

5.2.2. Дослідження молекулярної динаміки полімерних нанокомпозитів

Беручи до уваги різні параметри: структуру прищепленого полімеру (наприклад, довжину), силу взаємодії полімер-НЧ і розміри частинок, можна прогнозувати очікувану дисперсність [538] та механічні характеристики ПНК [539, 540]. Моделювання виходячи з індексу полідисперсності [541], M_w та щільності щеплення [542], геометрії НЧ [543, 544] також виявилось корисним для прогнозування очікуваних змін у структурі прищепленого полімерного шару. Також комп'ютерне моделювання виявило вирішальну роль впливу обмежень та заплутування прищеплених ланцюгів з оточуючими [545], підтверджену експериментальними результатами цього дослідження.

В літературі, стосовній структури та динаміки міжфазного полімеру в ПНК, експериментальний та теоретичний підходи поєднані. Оскільки прямі й чіткі експериментальні дані ще не представлені [546], це ускладнює модельні структурні дослідження [547-550]. У той же час вплив структури міжфазного полімеру на структури тонких опорних плівок та полімерів, адсорбованих на твердих поверхнях, розглядався в роботах [551-553]. Експериментальні результати досліджень стану міжфазного полімеру часто суперечливі, оскільки вони виявляють як знижену, так і підвищену рухомість [443, 554-560]. Досить часто міжфазний полімер зовсім не впливає на тепловий ефект переходу склування при вимірах диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) [445, 561-566], і тому його вважають нерухомим (зв'язаним). Як правило, відповідальними за це вважаються сильні взаємодії полімеру з наповнювачем (основна діелектрична релаксація α) при дослідженнях методом широкосмугової діелектричної спектроскопії (ШДС) [442, 450, 564, 567]. Однак у деяких випадках за допомогою ШДС виявлено, що міжфазний полімер має уповільнену динаміку, демонструючи індивідуальну міжфазну релаксацію (α_{int}) [561] з пригніченою кооперативністю, порівняно з основною α -релаксацією (об'ємний полімер) [562, 566]. Часто увага обмежується часовим масштабом міжфазної релаксації α_{int} , тоді як її загальна поведінка, включаючи непорушність/кооперативність, релаксаційну силу процесу

діелектричної релаксації, та відповідні температурні залежності, розглядалася рідше. [507, 511, 562, 569] Що стосується інших експериментальних методів, то результати TD-ЯМР інтерпретуються з точки зору різних полімерних фаз у ПНК, а саме сильно адсорбованих (твердоподібних), проміжних та високорухомих [570] та впливу полімерних ланцюгів, що з'єднують частинки [570, 571]. Міжфазні явища обговорювались, з використанням моделей, які передбачають прийняття мультимодальних полімерних конформацій ланцюга (шлейфи, петлі та хвости) [572] у міжфазному шарі [507, 511, 569, 573–575]. Такі моделі були спочатку розроблені в рамках базових досліджень на тонких плівках на підкладках [551–557] та за допомогою комп'ютерного моделювання працюють в полімерах та ПНК [542, 572, 576–579].

Протягом останніх років проводилися дослідження систем з вмістом НЧ оксидів металів (зокрема, діоксидів кремнію та титану) та фізично адсорбованих каучуків, переважно ПДМС, який є предметом і цього дослідження, у двох типах ПНК. У першому наповнювачі були дисперговані в полімерній матриці (звичайні ПНК) [507, 562, 579], тоді як у другому полімери адсорбувались на поверхні НЧ (ПНК типу ядро-оболонка) [511, 507, 569]. Було вивчено вплив на кількість та динаміку міжфазного полімеру шляхом зміни різних параметрів, таких як розмір і тип НЧ, [507] питома поверхня (шорсткість) НП, [509, 574] розмірність наповнювача (нанотрубки, наноплатівки, [532] та наносфери [511, 38]), спосіб підготовки НЧ [38], модифікація поверхні частинок іншими НЧ, меншими за розмірами [509, 569, 573, 580], термічний відпал [573], просторове обмеження [580], вміст води [581], та M_w полімеру. [511, 569, 582].

У цьому дослідженні попередні роботи з ПНК типу "ядро-оболонка" поглиблюються одразу у двох напрямках: по-перше, шляхом застосування хімічного прищеплення ланцюгів ПДМС на пірогенні кремнезему з великою питомою поверхнею, і, по-друге, за допомогою ПДМС (як для прищеплення, так і для додаткової фізичної адсорбції) з різною молекулярною масою, M_w , від ~ 4 до ~ 40 кг/моль, тобто нижче і вище порогу переплутування, $M_{w,c} \approx 8$ кг/моль [583]. Цікаво відзначити, що фізична адсорбція ПДМС на немодифікованих металевих-

оксидних НЧ в попередніх дослідженнях регулювалася «гідрофільною» взаємодією завдяки гідрофільній поверхні НЧ (кремнезем-ПДМС, через водневі зв'язки) [581] (та посилання, що там містяться), тоді як адсорбція ПДМС на НЧ кремнезему з прищепленим до поверхні ПДМС регулюється «гідрофобною» взаємодією (ПДМС – ПДМС). Останній випадок цікавий як з погляду фундаментальної фізики, так і з прикладних (біомедичних/біофізичних) точок зору [59, 70]. Для дослідження морфології використано скануючу електронну мікроскопію (СЕМ), для оцінки питомої поверхні та пористості – ізотермічну адсорбцію-десорбцію азоту, для дослідження взаємодії НЧ-полімер – інфрачервону спектроскопію (ІЧС), для вивчення термічних переходів, в першу чергу дослідження переходу склування і оцінки міжфазної полімерної фракції – ДСК. Окрім структурних характеристик у табл. 5.2 наведено також значення ентальпії кристалізації при охолодженні, ΔH_c та інтервал переходу склування: $\Delta T_g = T_{\text{end}} - T_{\text{onset}}$, де T_{onset} і T_{end} - температура початку та кінця склування відповідно, температуру склування, T_g , вихідні та нормовані значення стрибка теплоємності при склуванні, ΔC_p та $\Delta C_{p,n}$ відповідно, ентальпію кристалізації, ΔH_{cs} , ентальпію плавлення ΔH_m , величини кристалічної фракції, КФ (обчисленої з ΔH_c), рухомої аморфної фракції, РАФ, та жорсткої аморфної фракції, ЖАФ, міжфазного полімеру.

У тексті на рисунках і під рисунками та в табл. 5.2 використовуються репрезентативні кодові назви зразків. Наприклад, (I) A300 відповідає вихідному немодифікованому кремнезему А-300, (II) ADP1000 відповідає НЧ типу ядро-оболонка, що складається з кремнезему А300 (ядро) і прищеплених ланцюгів ПДМС1000 (оболонка), та (III) ADP200 + ПДМС12500 (40%) відповідає ПНК на основі ADP200 (А300 з прищепленим ПДМС200), на який ПДМС12500 фізично адсорбується в кількості 40 % мас.

5.2.2.1. Визначення температури склування та відносних об'ємів рухомої та твердої аморфних фракцій ПДМС в композитах з SiO₂

Температури склування, T_g , а відносні об'єми рухомої та твердої аморфних фракцій, РАФ та ЖАФ, відповідно визначали по результатах ДСК вимірювань при

низьких температурах [561, 563, 569]. Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) здійснювалася з допомогою приладу TA Q200 виробництва TA Instruments від міжнародної Water Corporation. Теплові переходи досліджували в атмосфері гелію високої чистоти (99,9995 %) у діапазоні температур від -175 до +60 °С. Для вимірювань температури та ентальпії прилад калібрували по індію, для визначення теплоємності – по сапфіру. Зразки масою ~ 8 мг поміщали в стандартні алюмінієві комірки Tzero для порошків (ПНК) або герметичні алюмінієві комірки Tzero для рідин (вихідні полімери). ПДМС при кімнатній температурі рідкі [507, 584], отже в першому скануванні з нагріванням для стирання теплової історії потреби не було. Досліджуваний зразок швидко охолоджували від 40 °С до -175 °С (~ 50 К/хв у температурному діапазоні кристалізації, чого достатньо для запобігання кристалоутворенню при охолодженні [532, 569, 573]), після чого сканували нагріванням до 60 °С зі швидкістю 10 К/хв.

По результатах ДСК вимірювань визначаються температури склування, T_g , а відносні об'єми рухомої та твердої аморфних фракцій, РАФ та ЖАФ, відповідно [561, 563, 569]. РАФ (у рівнянні позначено як МАФ) можна розрахувати за рівнянням (5.1):

$$\text{MAF} = \frac{\Delta C_{p,n}}{\Delta C_{p,\text{PDMS}}^{\text{amorphous}}} = \frac{\Delta C_{p,n}}{0.48(\text{J/g K})} \quad (5.1)$$

де $\Delta C_{p,n}$ – доля вимірюного стрибка теплоємності, ΔC_p , від маси всього зразка, нормалізована щодо маси аморфного (не закристалізованого) полімеру. Більше того, згідно з широко прийнятою моделлю [133, 134, 141], явище пригнічення $\Delta C_{p,n}$ в ПНК (табл. 5.2) порівняно з ΔC_p чистого аморфного полімеру $\Delta C_{p,\text{ПДМС}}$ виникає внаслідок іммобілізації фракції полімеру на межі поділу фаз з кремнеземом. Цю фракцію класифікують як жорстку аморфну - ЖАФ [561, 585] і її можна кількісно оцінити з рівняння (5.2):

$$\text{ЖАФ} = 1 - \text{РАФ} - \text{КФ}. \quad (5.2)$$

КФ в рівнянні (5.2) – кристалічна фракція, обчислена згідно рівнянню (5.3):

$$\text{КФ} = \Delta H_{c,n} / \Delta H_{100\%} \quad (5.3)$$

де $\Delta H_{c,n}$ – ентальпія кристалізації (при охолодженні) нормалізована до вмісту полімеру, а $\Delta H_{100\%}$ – ентальпія повністю закристалізованого ПДМС, прийнята згідно з [584] за 37,4 Дж/г. Треба зауважити, що в наведених рівняннях ЖАФ і РАФ відносяться до маси полімеру у ПНК, а не до всієї маси ПНК.

На рис. 5.8 представлені ДСК термограми нагріву чистого ПДМС12500 та ПНК на основі А-300/ДМК/ПДМС200 (ADP200) + ПДМС12500 (серія 2 в табл. 5.2), які попередньо були охолоджені з високою швидкістю (загартовані згідно стандартному термічному протоколу). Під час застосованого процесу швидкого охолодження зразки залишалися переважно аморфними; отже, будь-які ефекти, зафіксовані у процесі склування, є наслідком наявності НЧ та міжфазного полімеру. На термограмах рис. 5.8 показані процес склування при температурі близько -130 °С [507, 511, 584], холодна кристалізація між -110 і -60 °С і плавлення між -60 і -40 °С. Відповідні значення ДСК наведені в табл. 5.2 для всіх досліджених зразків (усі серії).

Найінформативніші результати ДСК стосуються процесу склування, зокрема супресії ΔC_p у ПНК (рис. 5.8, табл. 5.2). Процес склування в ПНК бере початок з об'ємної фракції, тобто РАФ [561, 569], тоді як пригнічення ΔC_p викликається присутністю жорсткого міжфазного полімеру, тобто ЖАФ.

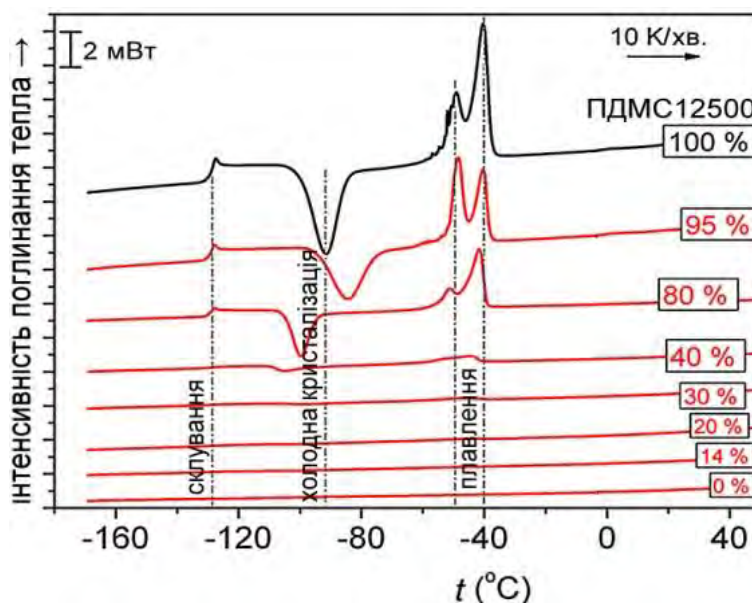


Рис. 5.8. Порівняльні ДСК термограми при швидкості нагрівання 10 К/хв. загартованих зразків композитів і чистого полімеру ПДМС12500

ЖАФ у табл. 5.2 коливається в межах від 0,00 до 1,00, проявляючи немонотонну залежність від вмісту адсорбованого ПДМС. За винятком ПНК на основі ADP1000, ЖАФ різко падає при дуже низькому заповненні полімерами адсорбційного шару і збільшується при подальшому його заповненні, проявляючи максимум від 14 до 30 % мас. ПДМС12500. При подальшому збільшенні вмісту полімеру ЖАФ очікувано майже лінійно падає до 0,00 в чистому ПДМС12500 [511]. У ряді робіт над звичайними ПНК отримано монотонну лінійну залежність ЖАФ від вмісту полімеру [507, 138, 579]. Це зрозуміло за умови повної доступності полімеру до кожної окремої частинки. Таким чином, наведені тут результати підтверджують, що, на відміну від звичайних ПНК, в досліджуваних тут ПНК доступність поверхні НЧ в структурах ядро-оболонка є динамічною.

Рухомість полімеру, конкретніше, РАФ, розглянемо далі, виходячи з результатів ДСК щодо температури T_g , визначеної як середня точка стрибка теплоємності у процесі склування, та діапазону зміни характеру релаксації, визначеного різницею між початковою ($T_{g,onset}$) і кінцевою ($T_{g,end}$) температурами переходу склування, $T_{g,end} - T_{g,onset} = \Delta T_g$ (табл. 5.2) [569]. Табл. 5.2 демонструє чітке та систематичне пригнічення ΔT_g із збільшенням вмісту адсорбованої фракції ПДМС12500. Цікаво, що це пригнічення не залежить від типу модифікації щепленням. Більший ΔT_g у ПНК вказує, що збільшення часу релаксації РАФ порівняно з об'ємним полімером, тобто чистим ПДМС12500 обумовлено такими факторами, як обмеження, накладені взаємодією полімер-частинки (ЖАФ) та зміною вільного об'єму. Встановлено, що час релаксації збільшується у полімері, обмеженому в нанорозмірних проміжках між частинками [446, 569]. Результати визначень T_g демонструють складну залежність від ЖАФ в табл. 5.2 В цілому, T_g , як і очікувалося, має тенденцію до зростання зі збільшенням ЖАФ [506, 590]. Це зростання є очевидним для ЖАФ > 30 %, тобто при нижчому вмісті полімеру. Що стосується нижчих значень ЖАФ, значення T_g залишаються майже незмінними оскільки об'ємні властивості визначаються головним чином рухомістю "необмеженого" полімеру.

Порівняння оцінки структурних параметрів, отриманих з аналізу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (рис. 5.4, 5.5) та ДСК в області температур склування (рис. 5.8) вказує на те, що доступність полімеру до наночастинок є динамічною, оскільки при поступовому збільшенні адсорбції полімеру вона змінюється немонотонно. Згідно даних ДСК та ШДС короткі прищеплені полімерні ланцюги, що складаються з $\sim 6-8$ мономерів, не демонструють рухомості (жорсткий шар) через сильну фрагментацію під час процесу розриву ПДМС, в той час як при фізичній адсорбції ПДМС виявляє як об'ємну α релаксацію (склування), так і затримку міжфазної динаміки в ШДС (α_{int} релаксація). Піки, що відповідають змінам теплоємності ΔC_p (рис. 5.8) супроводжують фазові переходи при склуванні, кристалізації та плавленні зразків композитів і положення їх максимумів та інтегральна площа дозволяють визначити кількісне співвідношення рухомої (РАФ) та жорсткої (ЖАФ) фракцій аморфного полімеру в композиті. РАФ проявляє властивості незв'язаного об'ємного полімеру, а ЖАФ виникає внаслідок іммобілізації частини полімеру на поверхні розділу з SiO_2 . Виконані обчислення показали, що ЖАФ різко падає при дуже низькому заповненні адсорбційного шару полімером, і збільшується при подальшому його заповненні, проявляючи максимум від 14 до 30 % мас. ПДМС12500. При подальшому збільшенні вмісту полімеру ЖАФ очікувано майже лінійно падає до 0 в чистому ПДМС12500. Цікаво, що залежність вмісту ЖАФ в міжфазному полімері подібна до залежності величини об'єму порожнин (пор), оціненого за ізотермами адсорбції азоту (рис. 5.5б). Цей результат підтвердив очікувану поетапність адсорбції полімеру з розчину на пірогенних НЧ. Для адсорбованих ПДМС > 40 % об'ємна динаміка визначається заплутуваннями між об'ємними полімерними ланцюгами, тоді як для ПДМС < 40 % взаємодією полімер-НЧ та наявністю міжфазного полімеру.

5.3. Використання наноксидів для модифікації гідрофобних плівок

В підрозділі 5.2 пропонується для реалізації практичне застосування способу керування властивостями макро- та мікрозмочування гідрофобних плівок шляхом варіювання рельєфу поверхні за допомогою модифікування покриттів мікро- та наночастинками (МЧ і НЧ відповідно) вихідного та модифікованого гідрофобними групами SiO₂.

Розробка гідрофобних покриттів є значною мірою затребуваною тенденцією для різних застосувань: архітектури, автоскла, окулярів, оптичних частин пристроїв, сонячних батарей тощо [591-593]. Створення поверхонь із специфічними властивостями стає все важливішою сферою науки. Надання поверхням гідрофобних властивостей та їх регулювання та/або підсилення здійснюється двома взаємодоповнюючими напрямками: прищепленням гідрофобних функціональних груп та регулюванням топографії поверхні. Показано, що самим лише прищепленням функціональних груп можна досягти гідрофобності, яка не перевищує контактного кута змочування водою (ККЗ) 120°, тоді як для надання супергідрофобних або комбінованих гідрофобно/гідрофільних властивостей необхідно спрямувати зусилля на отримання ієрархічної структури поверхні з певними параметрами мікро- та наношорсткості. Тому один з найефективніших способів проєктування конкретних поверхонь - це створення ієрархічних шорстких конструкцій, подібних до природних. Саме для цієї мети перспективними є нанодисперсні кремнеземи та композити на їх основі. Існує серія робіт, які підтвердили можливість надання ієрархічної структури поверхні покриттів за рахунок наповнення їх мікро- та наночастинками [594-596].

Ієрархічні структури та їх функціональність у біологічних організмах дуже різноманітні за складністю: від супергідрофобних структур на поверхні лотосу [597] до мозаїчних гідрофобно-гідрофільних поверхонь надкрил жуків *Onymacris unguicularis*, чомусь більш відомих як *Stenocara gracilipes* [598]. Відтворення таких структур на основі неорганічного/органічного синтезу є ключовим фактором для контролю гідрофобних/гідрофільних властивостей поверхні.

Одним з розповсюджених способів отримання органічно-неорганічні гібридних покриттів є використання золь-гелевої техніки, яка забезпечує простий та економічно ефективний підхід до функціоналізації різних поверхонь [593, 599-606]. Для синтезу гібридних покриттів процеси основного або кислотного каталізу можна проводити з використанням в якості попередника ТЕОС [607-609]. При кислотному каталізі ТЕОС гідролізується неповно до гідроксильних (-ОН) та залишкових оксиетильних (-OEt) груп, в результаті чого утворюються лінійно розгалужені структури [610]. Після процесу покриття з застосуванням леткого розчинника конденсація силанольних (Si-OH) та залишкових оксиетильних груп відбувається поступово і утворюються більше хімічних зв'язків [611]. За допомогою цих внутрішніх зшитих хімічних зв'язків та міжфазних хімічних зв'язків зі скляною підкладкою кислотно каталізовані золі лінійних полісілоксанових олігомерів або полімерів призводили до отримання відносно щільної та гладкої плівки [602, 610].

Метод золь-гелевого покриття передбачає декілька компонентів процесу, такі як підготовка поверхні до кращої адгезії плівки, формування плівки із заданими параметрами (товщина, прозорість тощо), регулювання топографії та гідрофобності плівки. Кожна складова процесу впливає на характеристики плівок, тому необхідно враховувати цей ефект при розробці покриттів.

Як зазначалося вище, гідрофобні властивості нанесеної плівки визначаються насамперед видом і концентрацією прищеплених гідрофобних груп та структурою поверхні (її шорсткістю). Підвищення гідрофобності лише за рахунок зміни хімічного складу поверхневого шару обмежене, а ККЗ на плоских поверхнях не перевищують 120° . Отримати більші ККЗ можливо лише за допомогою комбінованої обробки хімічного складу та шорсткості поверхні [612-618]. Тому регулювання контролю топографії поверхні є основним напрямком пошуку шляхів подальшого поліпшення гідрофобних властивостей. Для контролю шорсткості поверхні плівки, отриманої в результаті золь-гелевого синтезу, застосовуються такі методи: варіювання умов золь-гелевого синтезу та співвідношення компонентів або змішування золів, каталізованих лугом або кислотою, з різними співвідношеннями

золів [619, 620], формування пористої морфології плівок [593, 621]. Додавання мікро- та наночастинок з їх комбінуванням є зручним методом контролю шорсткості [593, 602, 618, 621-624], оскільки використання оксидних частинок для модифікації плівок дозволяє підвищити механічну міцність покриття та варіювати шорсткість поверхні в широкому діапазоні.

Особливо цікаво отримати шляхом контролю структури (шорсткості) поверхні не тільки супергідрофобну або гідрофільну поверхню, але й структури, що поєднують обидві властивості. Спинка *Onymacris unguicularis* містить гідрофільні пагорби та супергідрофобні канали [625]. За макроскопічною шкалою спинка *Onymacris unguicularis* вкрита випадковим чином розташованими виростами заввишки приблизно 0,5–1,5 мм та діаметром 0,5 мм. Ця структура покрита восковими наноструктурами зі сплющеними півкулями діаметром 10 мкм. Крім того, спина жука також вкрита численними гідрофільними доменами розміром близько 100 мкм (місця без воску) [598, 629]. Ці структури дозволяють жуку збирати воду з туману. Такі поверхні з подвійними супергідрофобними/гідрофільними властивостями також були штучно відтворені. Робота [627] повідомляє, що дослідники створили супергідрофобну поверхню з гідрофільними пікселями. Спочатку вони створили супергідрофобний шар на підкладках з кремнію та політетрафторетилену. Потім вони накривали пластини сіткою товщиною 0,1 мм з круглими отворами і осаджували плазмовим напиленням гідрофільний шар. Було встановлено, що оптимальний діаметр гідрофобних ділянок становить 500 мкм, що імітує структуру спини *Onymacris unguicularis* та уможливує збір води з повітря пустелі. Збирання туману також досліджувалося у роботі [628]. Дослідники підготували двадцять видів зразків із застосуванням ПТФЕ, алюмінію, титану, та нержавіючої сталі, вкритої шаром вуглецевих нанотрубок. Поверхнева гідрофілізація була досягнута у варіантах ПТФЕ з ручним нанесенням акрилової фарби, та з лазерною обробкою решти зразків. Створені поверхні характеризувались за допомогою кутів натікання та стікання. Здатність до захоплення краплинок туману була випробувана в розпилювальній камері. Основним висновком було те, що ріст крапель та динаміка зрошення є не єдиною

функціональною властивістю такої поверхні. Крім цього вона здатна підвищувати турбулентність оминаючого її повітряного потоку. Створення поверхонь, імітуючих *Onytnacris unguicularis*, також було описано в роботі [629].

Скляні підкладки, використані для нанесення функціональних покриттів, самі демонстрували низьку реакційну здатність щодо ГМДС. Після модифікації ГМДС очищених та активованих плазмою стекл контактні кути змочування водою на їх поверхні не перевищували приблизно 30 і 60°. Цього недостатньо, щоб забезпечити ефект супергідрофобності, привабливий для практичного застосування водою і, відповідно, високою адгезією води також були створені у дослідженні [630]. Дослідники використовували в якості опорного матеріалу сітку з нержавіючої сталі з кроком 25–400 мкм. Для створення полімерних нанотрубок на сітчастій підкладці використовували електроосадження нафто[2,3-*b*]тиєно[3,4-*e*][1,4]діоксину (NaphDOT) [631]. Варіюючи параметри осадження та сіток, вирощували щільне покриття з нанотрубок. Контактні кут змочування водою у найкращому варіанті становив 134° з високою адгезією крапельки води до поверхні.

Контроль шорсткості за допомогою частинок кремнезему реалізується двома основними способами: шляхом прямого синтезу частинок кремнезему на ранніх стадіях синтезу плівки [602, 621] та введення в реакційну суміш комерційних частинок [593, 599, 618, 624]. Широка доступність добре охарактеризованих частинок комерційного кремнезему різного розміру та їх здатність легко утворювати поверхневі триметилсилільні групи шляхом реакції з ГМДС [594, 599, 632, 633] роблять порошки кремнезему перспективними кандидатами для дизайну шорстких поверхонь з регульованою гідрофобністю.

Ефект підвищеної гідрофобності спостерігався на ієрархічно шорстких поверхнях. Відомо, що надання гідрофобних властивостей поверхням та їх регулювання та/або посилення здійснюється двома напрямками, які доповнюють один одного: прищепленням гідрофобних функціональних груп та регулюванням топографії поверхні. Тільки прищепленням функціональних груп на пласкій поверхні можна досягти гідрофобності, яка відповідає ККЗ 120°, тоді як для надання супергідрофобних або комбінованих гідрофобно/гідрофільних

властивостей необхідно створювати поверхні ієрархічної структури з певними параметрами мікро- та наношорсткості [612-618]. Для регулювання шорсткості поверхні використовували МЧ та НЧ SiO_2 , а для модифікування поверхневими гідрофобними групами ГМДС.

5.3.1. Синтез наноструктурованих силоксанових плівок модифікованих наночастинками кремнезему

Оскільки очищення основи надзвичайно важливе для адгезії плівок, то для підготовки скляних субстратів використовували хімічне очищення та очищення плазмою. Плазма - це сучасний метод підготовки поверхні (не містить ні розчинників, ні розчинів для очищення, застосовується в промисловості як безвідходний метод) [634-637]. Крім того, цей метод дозволяє змінювати топографію поверхні скла: залежно від енергії та тривалості можна як збільшувати шорсткість, так згладжувати поверхню [638]. Зазвичай для плазмової обробки поверхні як технологічний газ використовується промисловий кисень або атмосферне повітря [637-640], однак у багатьох випадках також застосовується і Ar [641, 642]. Іони Ar мають велику масу, вони хімічно інертні і найдешевші в порівнянні з іншими благородними газами. Тим не менше автори [641] показали, що плазма Ar може змінювати структуру та хімію скляних поверхонь за рахунок впливу на силікатну ґратку та збільшувати шорсткість мікротравлення внаслідок абляції матеріалу. Залежно від типу плазми та матеріалу, який обробляється плазмою, ефекти можуть залишатися помітними лише протягом декількох хвилин або навіть місяців. При розробці технологій нанесення покриттів слід враховувати, що обробка плазмою може впливати на структуру поверхні скляної підкладки [638, 640] та топографію нанесених поверхневих плівок.

У випадку синтезу плівок наповнених МЧ або НЧ синтез проводили шляхом осадження функціонального шару гідрофобних силоксанових плівок на скляні підкладки методом нанесення покриттів зануренням. Плівки синтезували золь-гель методом шляхом кислотного гідролізу із застосуванням композицій на основі тетраетилортосилікату (TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 98 %, від Aldrich) наповнених

мікрочастинками (діаметром 4 мкм, Hi-Sil-T700, PPG Silica Products) та/або НЧ SiO_2 (40 нм, AEROSIL[®] OX 50, Evonik Industries) кремнезему, з подальшою обробкою парами ГМДС (98%, від Aldrich) при температурі навколишнього середовища для прищеплення гідрофобних груп на поверхню. ТЕОС попередньо гідролізували протягом 2 годин при вказаних нижче молярних співвідношеннях реагентів, потім в об'ємній пропорції 1:3 змішували з етанолом, чи суспензією НЧ у етанолі з наступним 30-хв. перемішуванням. Молярні співвідношення $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ на стадії гідролізу-конденсації становили: С1 – $1,0 : 5 \cdot 10^{-2} : 3,82$; С2 – $1,0 : 5 \cdot 10^{-4} : 3,82$. Схему синтезу наведено на рис. 5.9.

Для забезпечення адгезії плівки до скляних платівок (ТОВ AS Polonia, Польща) застосовувалися три методи попередньої обробки поверхні. Хімічне очищення поверхні скла проводили класичним методом: за допомогою розчинів СКП - суміші сірчаної кислоти з пероксидом водню та водою у співвідношенні $(\text{H}_2\text{SO}_4 (98\%) : \text{H}_2\text{O}_2 (30\%) : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 5)$ та ЛПС – лужно-пероксидній суміші у співвідношенні $(\text{NH}_4\text{OH} (40\%) : \text{H}_2\text{O}_2 (30\%) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5)$ [643]. Субстрати витримували в СКП та ЛПС при 80°C протягом 1 год. та 20 хв. відповідно з проміжним та остаточним промиванням водою протягом 10 хв., в якості альтернативи поверхню скла попередньо обробляли Ar або повітряною плазмою в режимі 400 В при 0,2 мбар протягом 30 с. Залежно від методу попередньої обробки, основи позначали CG (хімічно очищене скло), ArG та AirG (скло, оброблене Ar та повітряною плазмою).

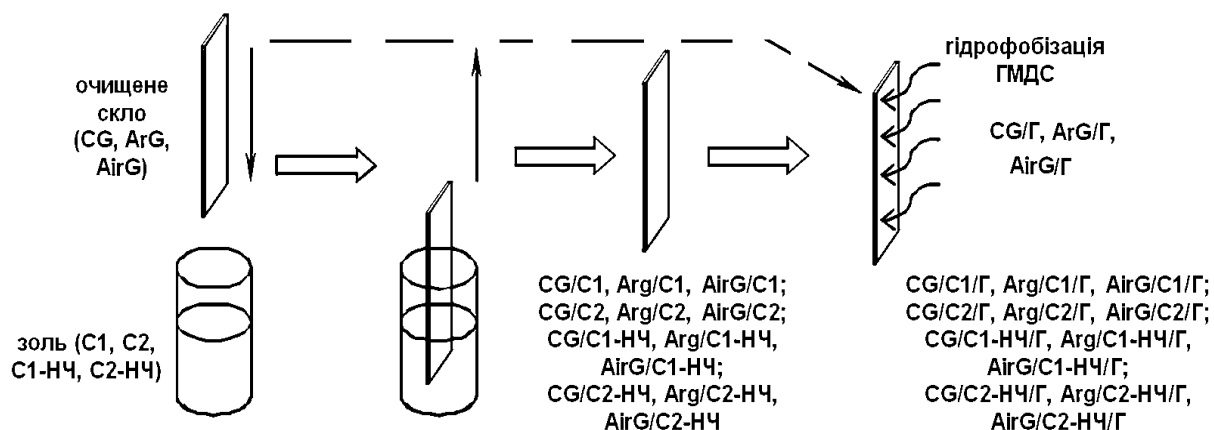
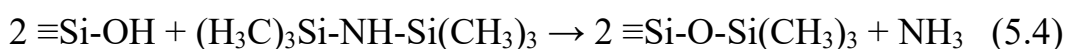


Рис. 5.9. Схема синтезу гідрофобних силоксанових плівок

В рамках досліджень було синтезовано дві серії золь-гелевих композицій, що містили олігомери полісилоксану з різним ступенем конденсації, який визначається концентрацією каталізатора HCl. Молярні співвідношення $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ на стадії гідролізу-конденсації становили: C1 – $1,0:5 \cdot 10^{-2}:3,82$; C2 – $1,0:5 \cdot 10^{-4}:3,82$, таким чином задавалися умови гідролізу TEOS при pH 0,15 і 2,15. Порівнюючи швидкість конденсації $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, гідролізованого HCl при різних pH [644], можна зробити висновок про подвійну швидкість процесу при pH 0,15 порівняно з 2,15, що призводить до вищого ступеня конденсації олігомерів полісилоксану. Суміші $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, HCl та H_2O перемішували протягом 2 год з подальшим розбавленням $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у об'ємному співвідношенні 1:3, одержані композиції позначали C1 та C2 відповідно. Більш висока в'язкість композиції C1 також підтверджує вищий ступінь конденсації олігомерів полісилоксану. При синтезі композицій з вмістом НЧ (позначені C1-НЧ та C2-НЧ), замість етанолу використовували для розбавлення гідролізованого $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 3,7 М спиртову суспензію пірогенного кремнезему (Aerosil® OX 50, Evonik Industries, первинні частинки 40 нм).

Щоб надати поверхні гідрофобності, силікатні золь-гелеві плівки модифікували ГМДС (реакція 5.4). Зразки з покриттям витримували в атмосфері пари ГМДС при кімнатних температурі та тиску протягом 24 годин у закритому боксі з подальшим видаленням продукту взаємодії (NH_3) та незв'язаного модифікатора при 40 °C протягом 2 годин.



Зразки золь-гелевих силоксанових плівок на скляних підкладках позначали відповідно до попередньої обробки субстрату, складу золь-гелю та модифікації (синтез 1 (C1) та 2 (C2)), наприклад, Ar/C2-НЧ/Г відповідає модифікованій ГДМС плівці, синтезованій із застосуванням композиції C2-НЧ на склі, попередньо обробленому плазмою аргону, а CG/C1 відповідає немодифікованій силікатній плівці, синтезованій нанесенням композиції C1 на хімічно очищене скло.

5.3.2. Гідрофобні властивості модифікованих плівок

Вимірювання крайових кутів змочування. Крайові кути натікання (КН), θ_a , і стікання (КС), θ_r , води на поверхні гідрофобних зразків вимірювали методом малої лежачої краплі за допомогою цифрового гоніометра кутів змочування Digidrop (GBX, Франція), обладнаного вимірювальною камерою з контролем температури та вологості та цифровою відеокамерою. Вимірювання проводили при 20 °С і 50 % відносній вологості повітря. Краплю води 6 мкл зі шприца акуратно наносили на поверхню зразка за допомогою автоматичної системи формування краплі. Крайовий θ_a оцінювали за формою краплі з допомогою комп'ютерної програми Win Drop++. Потім у шприц всмоктували 2 мкл об'єму краплі, і з застосуванням вказаної програми розраховували КС. θ_a і θ_r вимірювали для 10 крапель.

Визначення поверхневої енергії (енергії Гіббса). Спосіб визначення поверхневої енергії описаний у [645, 646]. Виміряні для отриманих плівок θ_a та θ_r далі використано для розрахунків поверхневої енергії за гістерезисом КН і КС (ГКЗ) за формулою:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_L(1 + \cos\theta_a)^2}{2 + \cos\theta_r + \cos\theta_a} \quad (5.5)$$

де: γ_L – поверхневий натяг рідини, θ_a і θ_r – КН та КС [647-649]. Крім того, поверхнева енергія оцінювалася за рівноважним КЗ, θ_0 , за рівняннями Тадмора [650-653]:

$$\Gamma_a \equiv \left(\frac{\sin^3 \theta_a}{(2 - 3 \cos \theta_a + \cos^3 \theta_a)} \right)^{1/3}; \quad \Gamma_r \equiv \left(\frac{\sin^3 \theta_r}{(2 - 3 \cos \theta_r + \cos^3 \theta_r)} \right)^{1/3}; \quad (5.6)$$

$$\theta_0 = \arccos \left(\frac{\Gamma_a \cos \theta_a + \Gamma_r \cos \theta_r}{\Gamma_a + \Gamma_r} \right)$$

де Γ_a – ваговий коефіцієнт КН [238], Γ_r - ваговий коефіцієнт КС. У рівнянні (5.5) можна виконати підстановку замість θ_a та θ_r рівноважного КЗ, θ_0 [594, 655],

обчисленого з системи рівнянь (5.9), тобто прийняти $\theta_a = \theta_r = \theta_0$, отримавши таким чином рівняння (5.10):

$$\gamma_S = \frac{1}{2}\gamma_L(1 + \cos\theta_0) \quad (5.7)$$

Профілометрія. Зображення поверхні вибраних зразків та їх шорсткість аналізували за допомогою оптичного профілометра Contour GT (міжнародна корпорація Veeco). Прилад оснащений системою оптичного поверхневого профілювання (3D), що вимірює морфологію поверхні з високою точністю від субнанометра до 10 мм. Розміри досліджуваних ділянок становили 0,9x1,3 мм та 47x62 мм. Зафіксовані профілі шорсткості (асиметричний кільцевий детектор темного поля, ADF) свідчать про складну форму поверхні синтезованих зразків. Оскільки в такому випадку простий параметр шорсткості R_a (середня шорсткість) не є адекватним, розглядаються параметри R_q (середньоквадратична шорсткість), як характеристика наношорсткості, та R_t (параметр «peak-to-valley» [656], розрахований по всій вимірюваній площі), як оцінка мікрошорсткості.

Як хімічне очищення, так і попередня обробка плазмою мали наслідком, що чиста активна поверхня скла повністю змочувалася водою та синтезованими золь-гелевими композиціями, що забезпечило хорошу адгезію плівок до основи. Процедура підготовки поверхні скла мала деякий вплив на топографію основи (рис. 5.10). Хімічне очищення призвело до рівномірної гладкої поверхні скла з R_q 0,4 нм. Попередня обробка плазмою *Ar* та *Air* мала наслідком наношорсткі поверхні з R_q 2,23 та 13,76 нм відповідно. Як видно, підготовка за методикою ArG забезпечує більш рівномірну топографію поверхні із випадковим і щільним розподілом видів шорсткості. Параметри шорсткості скляних підкладок проявили таку залежність від виду обробки: після хімічної підготовки R_q становило 0,39 нм, а R_t 12,73 нм; після обробки *Ar* плазмою вони становили 2,23 і 544 нм відповідно; обробка повітряною плазмою відповідно дає 13,76 і 1050 нм (рис. 5.10).

Скляні субстрати проявили низьку реакційну здатність щодо ГМДС. Після модифікації ГМДС очищених та активованих плазмою скляних субстратів ККЗ їх

поверхні не перевищували $\sim 30^\circ$ і 60° . В той час як після нанесення на субстрат силікатних золь-гель плівок модифікованих ГМДС їх ККЗ досягає $90-130^\circ$, що демонструє успішну функціоналізацію скляних підкладок (рис. 5.11). Встановлено, що плазмова обробка субстратів суттєво впливає на гідрофобність зразків з однаковим складом покриття. У випадку покриття С1-ГМДС (С1/Г) на хімічно очищеному склі (CG/С1/Г) θ_a та КС становили $91,7^\circ \pm 1,0^\circ$ та $90,4^\circ \pm 0,5^\circ$, відповідно. Виміряні ККЗ були типовими, як для гладкої поверхні, вкритої алкільними групами. Для скляного покриття, попередньо обробленого плазмою Ar (ArG/С1/Г), θ_a та θ_r становили $99,0^\circ \pm 1,0^\circ$ та $97,9^\circ \pm 0,6^\circ$ відповідно. В результаті попередньої обробки субстрату повітряною плазмою з подальшим покриттям (AirG/С1/Г) θ_a та θ_r становлять $97,7^\circ \pm 1,8^\circ$ та $97,4^\circ \pm 1,9^\circ$, відповідно. Отже, у серії С1/Г попередня обробка плазмою призвела до досить незначного збільшення ККЗ зразків (рис. 5.11). Таким чином, сама лише короткочасна попередня обробка скла повітряною та аргонною плазмою без поєднання з іншими методами не може вважатися ефективним шляхом синтезу супергідрофобних матеріалів.

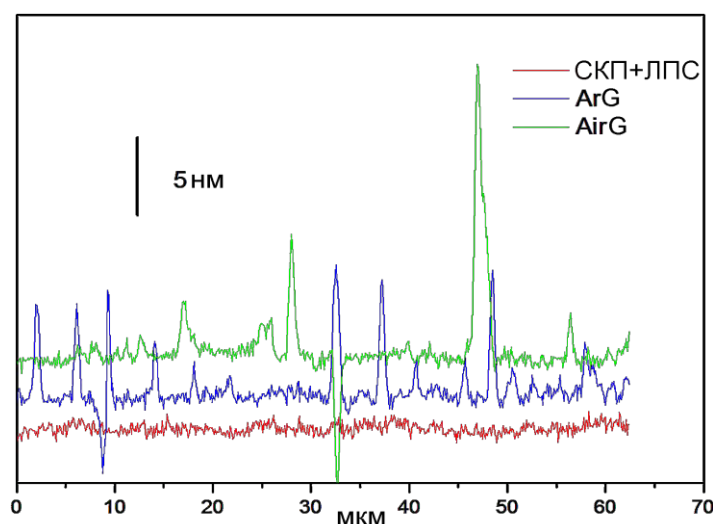


Рис. 5.10. Двовимірні профілі поверхні скла після різної підготовки

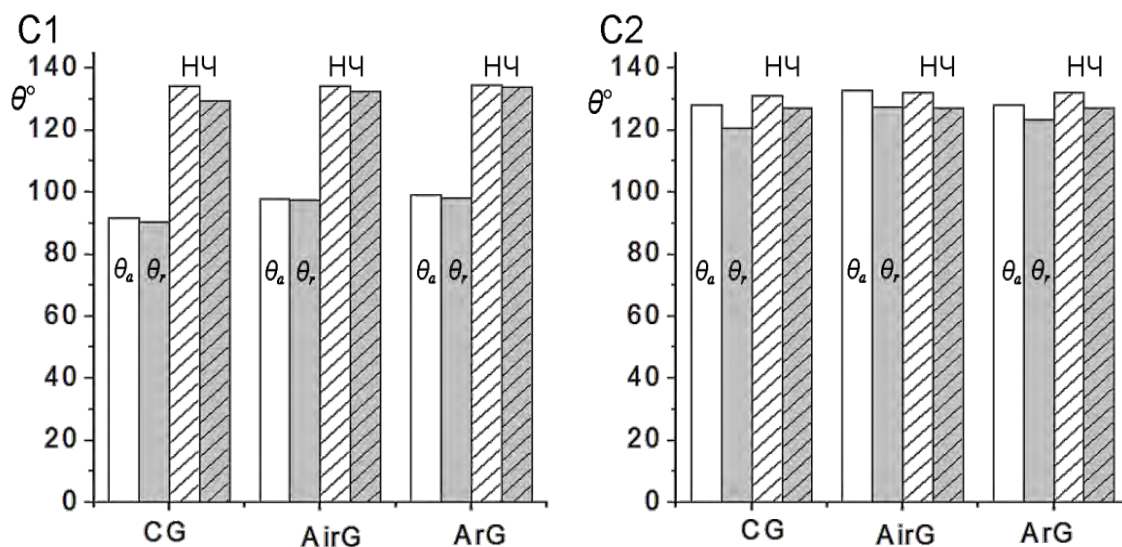


Рис. 5.11. θ_a (білі) та КС (сірі) для покриттів серій С1 та С2, модифікованих НЧ кремнеземом (заштриховані) та без модифікації НЧ (незаштриховані)

Для зразків серій С2/Г, С1-НЧ/Г та С2-НЧ/Г варіації КЗ внаслідок попередньої обробки субстрату в плазмі були в межах статистичної похибки (рис. 5.12). Для серії С2-ГМДС (С2/Г) (не оброблене плазмою скло), а також для серій С1-НЧ/Г та С2-НЧ/Г значення θ_a та КС $\sim 125-130^\circ$ були типовими для шорсткої поверхні, вкритої алкільними групами. Окрім того рис. 5.11 демонструє малі значення гістерезису ККЗ та різниці між θ_r , особливо для зразків серії С2. Низькі значення гістерезису можна пояснити шорсткістю поверхні (рис. 5.12 та 5.13): трифазна точка контакту може однаково легко переміщуватись з одного виступу до іншого в будь-який бік. Ці поверхні не є супергідрофобними: їх ККЗ свідчать, що тонка плівка рідини може вкривати деякі функціональні групи, які відповідають за змочуваність, і сприяють розтіканню по поверхні. Схоже, що саме на θ_r шорсткість може впливати більше, ніж наявність функціональних груп.

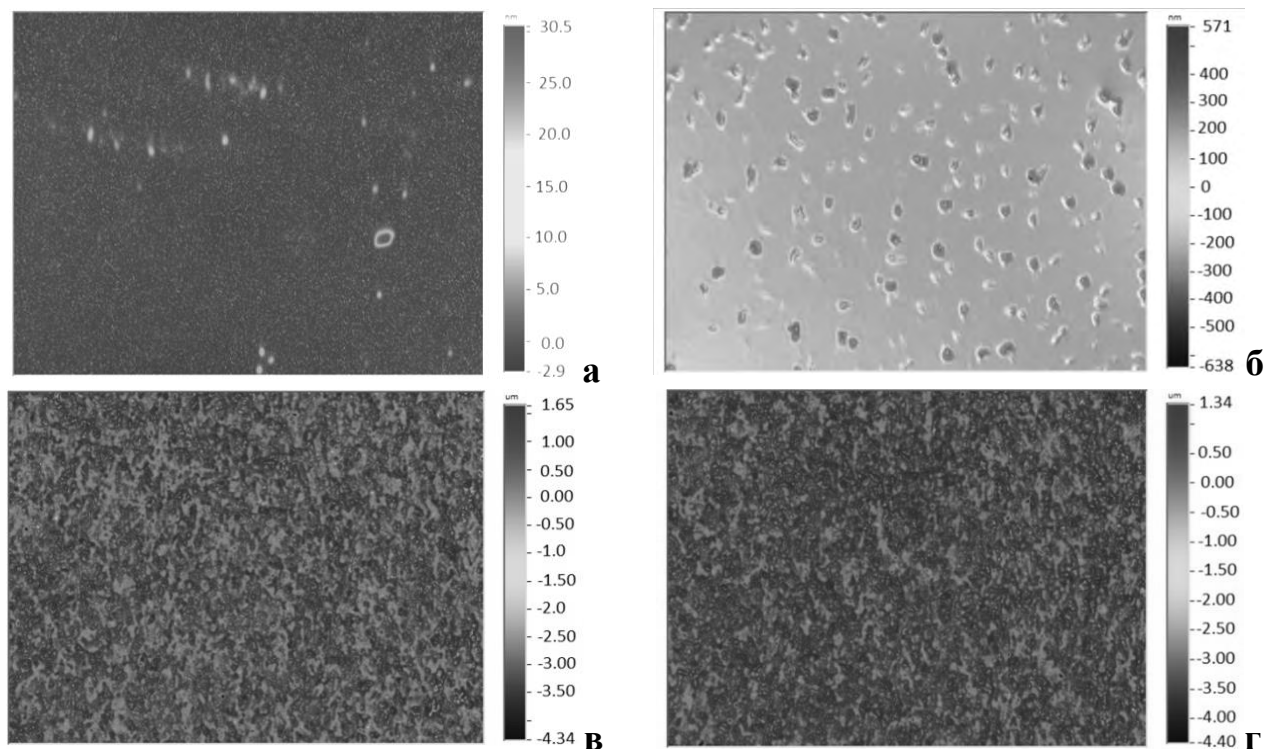


Рис. 5.12. Тривимірні зображення (оптичний профілометр, вид згори) 47×62 мкм ділянок поверхонь плівок CG/C1/Г (а), CG/C2/Г (б), CG/C1-НЧ/Г (в) та CG/C2-НЧ/Г (г), модифікованих ГДМС

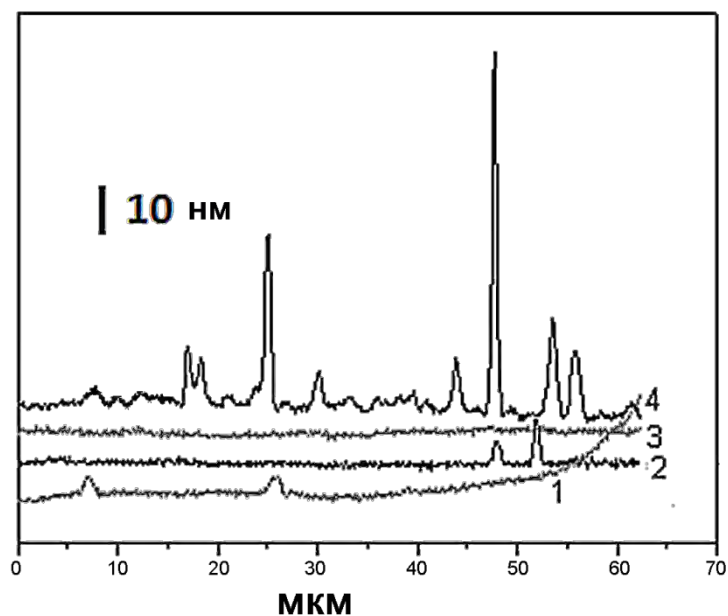


Рис. 5.13. Профілі шорсткості вздовж осі x немодифікованих CG/C1 (1), CG/C2 (3) та модифікованих ГДМС плівок CG/C1/Г (2), CG/C2/Г (4)

Таблиця 5.3

**Рівноважні ККЗ і поверхнева енергія синтезованих на склі
гідрофобних плівок, модифікованих ГМДС**

Зразок	γ_s , мДж/м ²	θ_0 , °	γ_s^* , мДж/м ²
CG/C1/Г	34,9±0,8	91,1±0,7	35,4±0,4
ArG/C1/Г	31,4±1,1	97,6±1,9	31,6±1,0
AirG/C1/Г	30,4±0,8	98,5±0,8	31,0±0,4
CG/C2/Г	12,4±2,9	124,0±6,3	16,2±2,7
ArG/C2/Г	10,6±0,3	129,9±2,5	13,1±1,0
AirG/C2/Г	13,0±1,3	125,5±4,3	15,3±1,8
CG/C1-НЧ/Г	10,1±0,1	131,7±1,4	12,2±0,5
ArG/C1-НЧ/Г	10,7±0,3	133,2±1,7	11,5±0,6
AirG/C1-НЧ/Г	11,4±0,6	134,2±1,0	11,8±0,4
CG/C2-НЧ/Г	11,2±0,7	129,1±2,1	13,5±0,8
ArG/C2-НЧ/Г	10,9±0,7	130,7±1,4	13,1±0,5
AirG/C2-НЧ/Г	10,7±0,5	129,9±1,5	13,1±0,6

Примітки: γ_s – обчислені за рівнянням (5.5); γ_s^* – обчислені за рівнянням (5.7).

У табл. 5.3 наведені величини θ_0 та поверхневої енергії для всіх досліджених зразків. Значення поверхневої енергії залежать від шорсткості поверхні та наявних на поверхні функціональних груп. Для розрахунку поверхневої енергії слід використовувати ККЗ, виміряні в умовах рівноваги [657], проте це експериментально неможливо. Замість цього можна виміряти θ_a як найвищий можливий на поверхні, а θ_r як найнижчий. Щоб отримати значення, наближені до теоретично відповідаючих рівноважним ККЗ по теорії Юнга [657], поверхневу енергію обчислювали, виходячи з гістерезису КЗ (ГКЗ) по рівн. (5.5), та розраховуючи її за Тадмором [650-653] з θ_0 по рівн. (5.10). Як впливає з табл. 5.4, різниця між значеннями енергії є найбільшою при великих ГКЗ. Плазмова активація скляних пластин посилює адгезію будь-яких шарів через додавання на поверхню специфічних полярних груп [658]. Аналізуючи результати розрахунків

по θ_0 , можна побачити, що активація поверхні скла плазмою призводить до збільшення поверхневої енергії. Шорсткість поверхні та її структура також впливають на вільну поверхневу енергію. Варто підкреслити, що як серії С1/Г, так і С2/Г були синтезовані за допомогою кислотного гідролізу/конденсації ТЕОС з наступною гідрофобізацією синтезованих плівок ГДМС. Тим не менше, відповідні зразки продемонстрували значну різницю в гідрофобності поверхні. Наприклад, для СГ/С1/Г θ_a та θ_r становили $91,7^\circ \pm 1,0^\circ$ та $90,4^\circ \pm 0,5^\circ$. У випадку СГ/С2/Г були виявлені значно вищі θ_a та КС: $127,9^\circ \pm 6,2^\circ$ та $120,5^\circ \pm 6,4^\circ$. Ці значення були близькими до значень КЗ для СГ/С2-НЧ/Г ($131,5^\circ \pm 1,8^\circ$ та $126,7^\circ \pm 2,4^\circ$), синтезованих з додаванням НЧ. Щоб пояснити цей ефект, шорсткість поверхні плівок була додатково детально вивчена для серії підкладинок з хімічним очищенням, щоб виокремити додатковий вплив попередньої обробки плазмою, який чітко спостерігається для серії С1/Г.

Різниця рельєфів поверхні зразків підтверджена їх зображеннями (рис. 5.12 та 5.13) та параметрами наношорсткості R_q (табл. 5.4). Загальноприйнятими параметрами для характеристики шорсткості поверхні є такі:

R_a – середня шорсткість; середня шорсткість – це область між профілем шорсткості і її середньою лінією або інтеграл від абсолютної величини висоти профілю шорсткості по всій довжині оцінки:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Y(x)| dx \quad (5.8)$$

R_t – Цей параметр відображає мінімальне та максимальне значення для середньої шорсткості R_a .

R_q – Середньоквадратична шорсткість. Середньоквадратична (RMS) шорсткість поверхні розраховується з іншого інтеграла профілю шорсткості

$$RMS = \left(\sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Y(x)^2 dx} \right)^{1/2} \quad (5.9)$$

Як можна бачити з табл. 5.4, ККЗ корелює з параметрами шорсткості: мінімальний θ_a $91,7^\circ \pm 1,0^\circ$, властивий зразку CG/C1/Г з найнижчою наношорсткістю R_q 1,23 нм (табл. 5.4, рис. 5.12 та 5.13), тоді як максимальний КН $134,0^\circ \pm 0,7^\circ$ характеризує модифіковану НЧ плівку CG/C1-НЧ/Г, яка демонструє максимальне значення параметра наношорсткості R_q 632 нм. Ця тенденція спостерігається для всіх зразків і підтверджується кореляцією з поверхневою енергією. Така ж кореляція спостерігалася і для значень КС.

Таблиця 5.4

КН (θ_a) та КС (θ_r), поверхнева енергія і параметри шорсткості серій зразків, синтезованих без додавання, та з додаванням НЧ

Позначення зразків	$\theta_a, ^\circ$	$\theta_r, ^\circ$	γ_s , мДж/м ²	R_q , нм	R_t , мкм
CG/C1/Г	91,7±1,0	90,4±0,5	34,9±0,8	1,23	0,0335
CG/C2/Г	127,9±6,2	120,4±6,4	12,4±2,9	15,24	1,21
CG/C1-НЧ/Г	134,0±0,7	129,5±1,9	10,1±0,1	632	5,99
CG/C2-НЧ/Г	131,5±1,8	126,6±2,4	11,2±0,7	613	5,74

Примітка: γ_s обчислено за рівнянням (5.5).

Як уже зазначалося [611], при конденсації в процесі кислотного синтезу силанольних груп (Si–OH) та залишкових етоксильних груп утворюється більше хімічних зв'язків (Si–O–Si, лінійні або пластинчасті види полісилоксану), що сприяє формуванню гладкої структури плівок. Хоча плівки як CG/C1/Г, так і CG/C2/Г прогнозувалися гладкими, лише у CG/C1/Г низький $R_q \sim 1$ нм та нерегулярний розподіл поверхневих неоднорідностей (рис. 5.12). На порядок вище значення $R_q \sim 15$ нм та регулярний розподіл поверхневих неоднорідностей спостерігали для зразка CG/C2/Г. Тому аналіз можливих механізмів формування рельєфів поверхні в досліджуваних системах лишається актуальним питанням. На рис. 5.12а показано зображення плівки CG/C2, синтезованої без модифікації ГМДС. Такий же зразок, модифікований ГМДС, представлено на рис. 5.12б. Профілі шорсткості для плівок CG/C12, CG/C1/Г, CG/C2 та CG/C2/Г наведені на рис. 5.13. Можна дійти висновку,

що регулярний рельєф поверхні зразка CG/C2/Г зумовлено модифікацією золь-гелевої силоксанової плівки ГМДС. Оскільки при модифікації кремнезему за допомогою ГМДС відбувається утворення NH_3 за рівнянням (5.4), можна зробити висновок, що реакційне середовище на поверхні золь-гель-синтезованої плівки може стати лужним. Тоді може відбуватися швидкий процес конденсації, в результаті якого утворюються частинки кремнезему. Можливою причиною поверхневої реструктуризації із зростанням шорсткості плівки CG/C2 при модифікації ГМДС є низький ступінь конденсації лінійних (пластинчастих) олігомерів полісилоксану, які внаслідок каталітичної дії NH_3 утворюють НЧ згідно схеми на рис. 5.14. Будучи більш конденсованою, плівка CG/C1 після модифікації зберегла свій первісний рельєф (рис. 5.12б). Отже, при належному (низькому) ступені конденсації олігомеру полісилоксану в силоксанових плівках, синтезованих золь-гель гідролізом/конденсацією алкоксисилану в умовах кислотного каталізу, шорсткість може розвинути вже на стадії гідрофобізації після модифікації за допомогою ГМДС. У цьому випадку основними перевагами є: відсутність необхідності в додатковій обробці (як з NH_3 : поєднання кислого та лужного золів - складний процес з низькою відтворюваністю шару сформованих композицій) або у додаванні НЧ і МЧ. Наразі такий підхід до контролю шорсткості в літературі не освітлений, і його варто додатково детально дослідити. Додавання 40 нм наночастинок кремнезему під час золь-гель синтезу композицій #1 та #2 призвело до однорідних грубих плівок (рис. 5.12в-г). Параметри R_q приблизно 600 нм (табл. 5.5) є свідченням того, що поверхня зразків CG/C1-НЧ/Г та CG/C2-НЧ/Г складається з агрегованих частинок кремнезему внаслідок конденсації частинок SiOH та олігомерів полісилоксану, або простого агрегування частинок при їх високій концентрації. Незважаючи на значну різницю в R_q , гідрофобні властивості CG/C2/Г та CG/C2-НЧ/Г або CG/C1-НЧ/Г є подібними. Аналізуючи комбінацію параметрів R_q і R_t для досліджуваних зразків, можна зробити висновок, що підвищена гідрофобність ($\text{KKЗ} \sim 130^\circ$) несуттєво залежить від R_q , а забезпечується поєднанням нано- (R_q) та мікросорсткості (R_t), що має місце у зразках CG/C2/Г та CG/C2-НЧ/Г або CG/C1-НЧ/Г. Неможливість попередньою плазмовою обробкою

забезпечити необхідний мікрорельєф скляної поверхні, як видно з таблиць, є причиною її незначного впливу на гідрофобні властивості зразків покриттів.

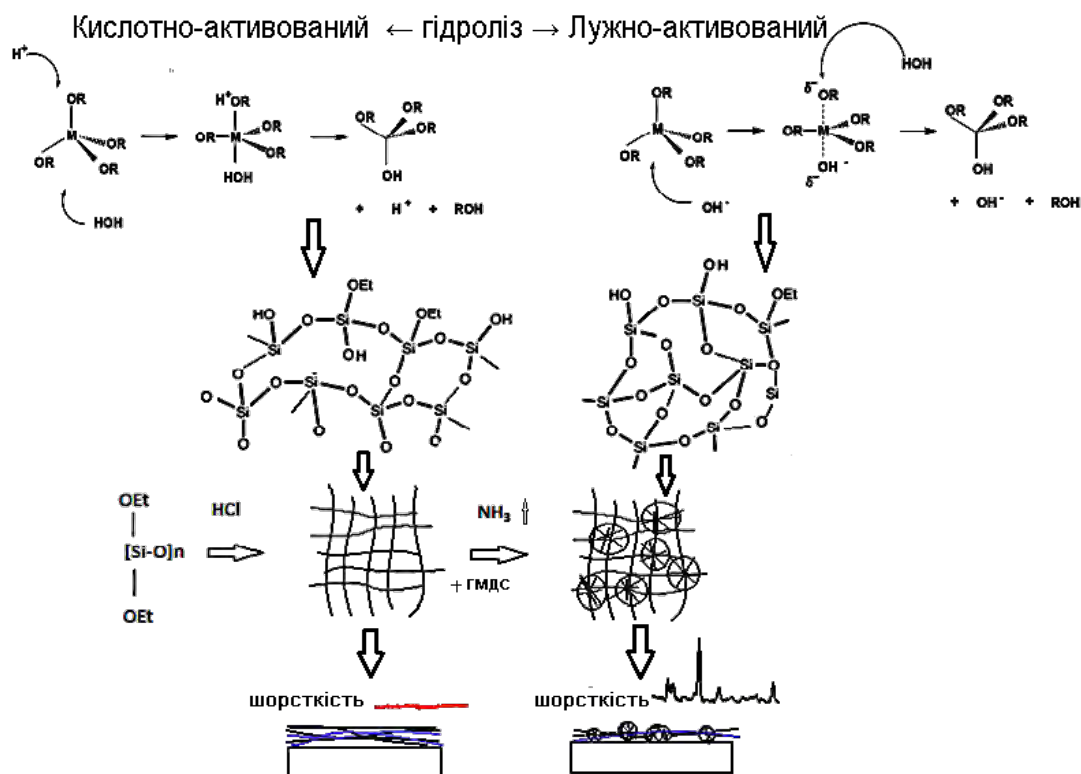


Рис. 5.14. Схема формування шорсткості поверхні золь-гель-силоксанової плівки при модифікації ГМДС внаслідок викликаної NH_3 конденсації, полісилоксанових олігомерів (низьких або неконденсованих видів)

Оскільки в даній серії дослідів супергідрофобності поверхні досягти не вдалося [659], було здійснено наступну серію синтезів [660]. Використання ефективних методів отримання силоксанових плівок на основі ТЕОС як попередника у поєднанні з іншими методами контролю топографії поверхні, такими як модифікація частинками кремнезему або обробка поверхні плазмою [595, 659, 661], відкриває невикористані можливості для отримання гідрофобних/гідрофільних поверхонь з керованими структурою та властивостями, включаючи змочуваність.

5.3.3. Синтез та дослідження макро- і мікрозмочуваності гідрофобних силоксанових плівок з мікрочастинками SiO_2

Гідрофобні силоксанові плівки (ГСП), наповнені мікрочастинками (МЧ) кремнезему (Hi-Sil-T700 діаметром 4 мкм, PPG Silica Products) на активованих та неактивованих плазмою скляних пластинках синтезували за допомогою нанесення золь-гель методом покриттів із використанням композицій-попередників на основі ТЕОС (98 %, Aldrich) з подальшим витримкою в парах ГМДС (98 %, Aldrich) при кімнатній температурі. Композиції-прекурсори готували шляхом кислотного гідролізу ТЕОС з наповненням МЧ. Попередньо ТЕОС гідролізували протягом 2 годин (молярне співвідношення реагенту становило $1,0 \text{ Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : 0,05 \text{ HCl} : 3,82 \text{ H}_2\text{O}$), а потім розбавляли суспензією МЧ в етанолі в об'ємній пропорції 1:3 з наступним перемішуванням протягом 30 хв. Композиції-прекурсори із вмістом МЧ 55, 110 та 165 мг/мл використовували для синтезу плівок, відповідно позначених як HSF-MP1, HSF-MP2 та HSF-MP3.

В якості субстратів були обрані скляні мікроскопні пластини $76 \times 26 \times 1$ мм (Comex, Вроцлав, Польща). Перед застосуванням скляні пластини промивали у розчині метанол/вода (1:1), з одночасною обробкою ультразвуком протягом 15 хв., а потім промивали дистильованою водою Milli-Q (18,2 мОм) і сушили в сушарці при 40°C протягом години. Після промивання пластини зберігали в ексікаторі. Плазмову активацію проводили за допомогою плазмової системи низького тиску Pico (Diener Electronic, Німеччина). Пластину поміщали на підставку для зразків і дегазували до тиску 0,2 мбар. Після цього пластини обробляли протягом 1 хв. плазмою при напрузі 400 В і швидкості потоку газу 22 *sccm* (стандартні кубічні сантиметри на хвилину). Для видалення газоподібних продуктів камеру продували повітрям протягом 10 с. Загальні умови вимірювань ККЗ описані раніше. Але КН і КС визначали інакше. Краплю води об'ємом 6 мкл [662] акуратно формували на досліджуваній пластинці у вимірювальній камері апарату. Потім стенд апарату повільно нахиляли, і краплю фільмували. Аналізуючи відзняті фрейми, вибирали останній перед тим, як крапля починала ковзати. КН вимірювали на передній

частині краплі, а КС - на задній. КН і КС визначали як середні значення вимірювань на 10 краплях. Значення поверхневої енергії розраховували з вимірних КН і КС, використовуючи рівняння (5.8) і (5.10).

Макрозмочуваність. Активація скляної поверхні плазмою призводить до згладжування поверхні, наприклад, у випадку активації аргонною плазмою середня шорсткість зменшується з $0,9 \pm 0,1$ нм до $0,2 \pm 0,001$ нм [663]. Аналогічні результати спостерігаються для зразка, активованого повітряною плазмою, при цьому середня шорсткість становить $0,3 \pm 0,004$ нм. Дані РФЕС показують, що наслідком поверхневої активації плазмою можна вважати очищення поверхні. Однак на скляній поверхні завжди присутнє деяке забруднення вуглецем, можливо, адсорбованим з атмосфери відразу після вилучення зразків із плазмової камери. КЗ, виміряні нанесенням крапель води на всі зразки HSF-MP, демонстрували високі значення. Збільшення вмісту мікрочастинок з 55 до 110 мг/мл в золь-гелевих композиціях, отриманих кислотно-активованим гідролізом ТЕОС (рис. 5.15 і 5.16) викликає збільшення значень ККЗ до високих значень $\theta_a = 144-145^\circ$, тобто ці поверхні майже супергідрофобні. Однак подальше збільшення вмісту МЧ до 165 мг/мл зменшує θ_a до 110° (рис. 5.17), незважаючи на найвищі параметри шорсткості для цього зразка. У випадку нанесення на необроблене скло плівки HSF-MP3 утворилася неоднорідна структура. Збільшена через неоднорідність розташування випадковим чином опор на поверхні частинок доступність гідрофільних функціональних груп може бути причиною зменшення КЗ (рис. 5.17) до $\sim 110^\circ$. Після активації поверхні плазмою опорна поверхня стала більш рівномірною та гідрофільною. У цьому випадку неможливо було виміряти кути змочування, і була визначена лише кінетика розтікання [663]. Для шарів, нанесених на підкладки, активовані плазмою, спостерігалися високі значення КН (рис. 5.15-5.17). Гідрофобні групи сприяють досягненню супергідрофобності в більш значній мірі, ніж шорсткість поверхні. Зі збільшенням вмісту МЧ у нанесеному шарі контактні кути натікання зменшуються приблизно до 145° (рис. 5.16), що спостерігається для обох типів плазмової активації.

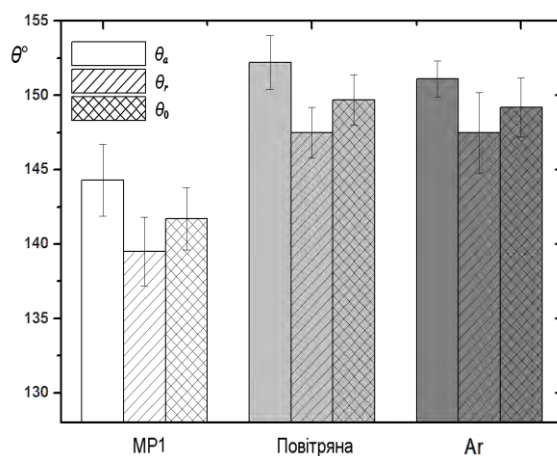


Рис. 5.15. Кути натікання та стікання та рівноважні КЗ зразків HSF-MP1

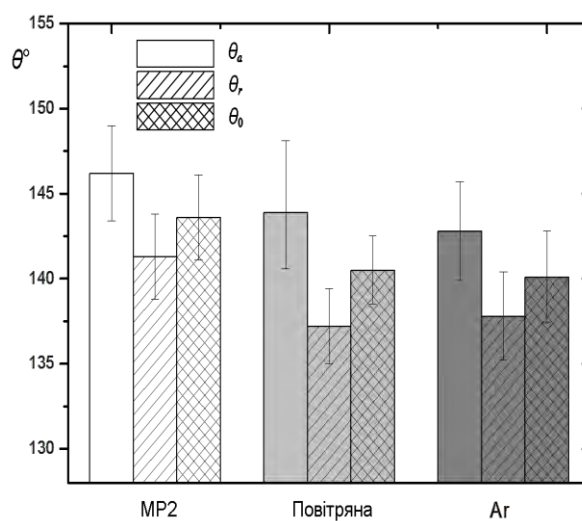


Рис. 5.16. Кути натікання та стікання та рівноважні КЗ зразків HSF-MP2

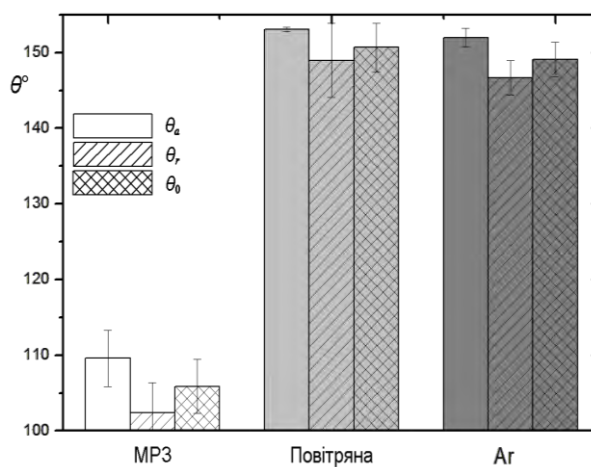


Рис. 5.17. Кути натікання та стікання та рівноважні КЗ зразків HSF-MP3

Визначення поверхневої енергії. За допомогою рівнянь (5.9) по значеннях КН і КС були оцінені рівноважні КЗ. Як видно з рис. 5.14-5.16, при зменшенні ГКЗ різниця між КН зменшується. Беручи до уваги рівноважні КЗ, можна припустити, що властивості досліджуваних систем досить близькі до характеристик, запропонованих у роботі [657].

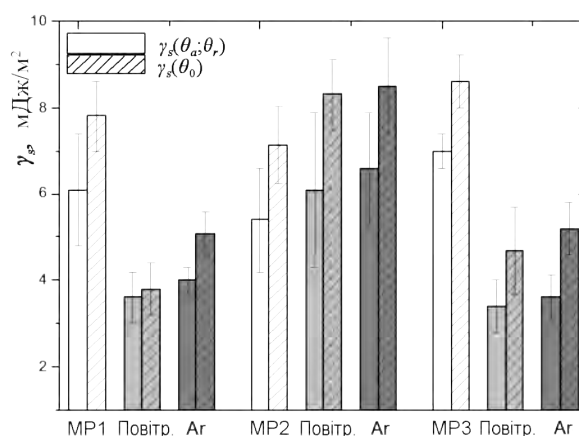


Рис. 5.18. Поверхнева енергія покриттів HSF-MP1, HSF-MP2 і HSF-MP3

Зважаючи на рівноважні кути змочування (рис. 5.15-5.17), зразок HSF-MP3 є найбільш гідрофобним. Другий етап – визначення поверхневої енергії, γ_s [649]. У цій роботі γ_s обчислювали за рівнянням (5.8) з використанням КН і КС, а також за рівняннями (5.9) і (5.10) з використанням обчислених рівноважних КЗ. Для всіх зразків γ_s виявилася меншою за 10 мДж/м² (рис. 5.18), тобто досліджувані поверхні гідрофобні. Поверхнева енергія, обчислена з рівноважних КЗ, у всіх випадках перевищує γ_s , обчислену за КН і КС. Як вже зазначалося, значення γ_s обчислені з рівноважних КЗ, ближчі, швидше за все, до γ_s , описаної у роботі [657].

Синтезовані структури були шорсткими (табл. 5.5). Однак, як видно з рис. 5.19, структура, створена на поверхні, активованій повітряною плазмою, виявляється рівномірною. Видно дуже високі підпори з мікроструктурною та наноструктурною шорсткістю між ними. Однак відстань від опори до опори становить приблизно 0,4 мм, тобто ця відстань занадто велика, щоб забезпечити супергідрофобність.

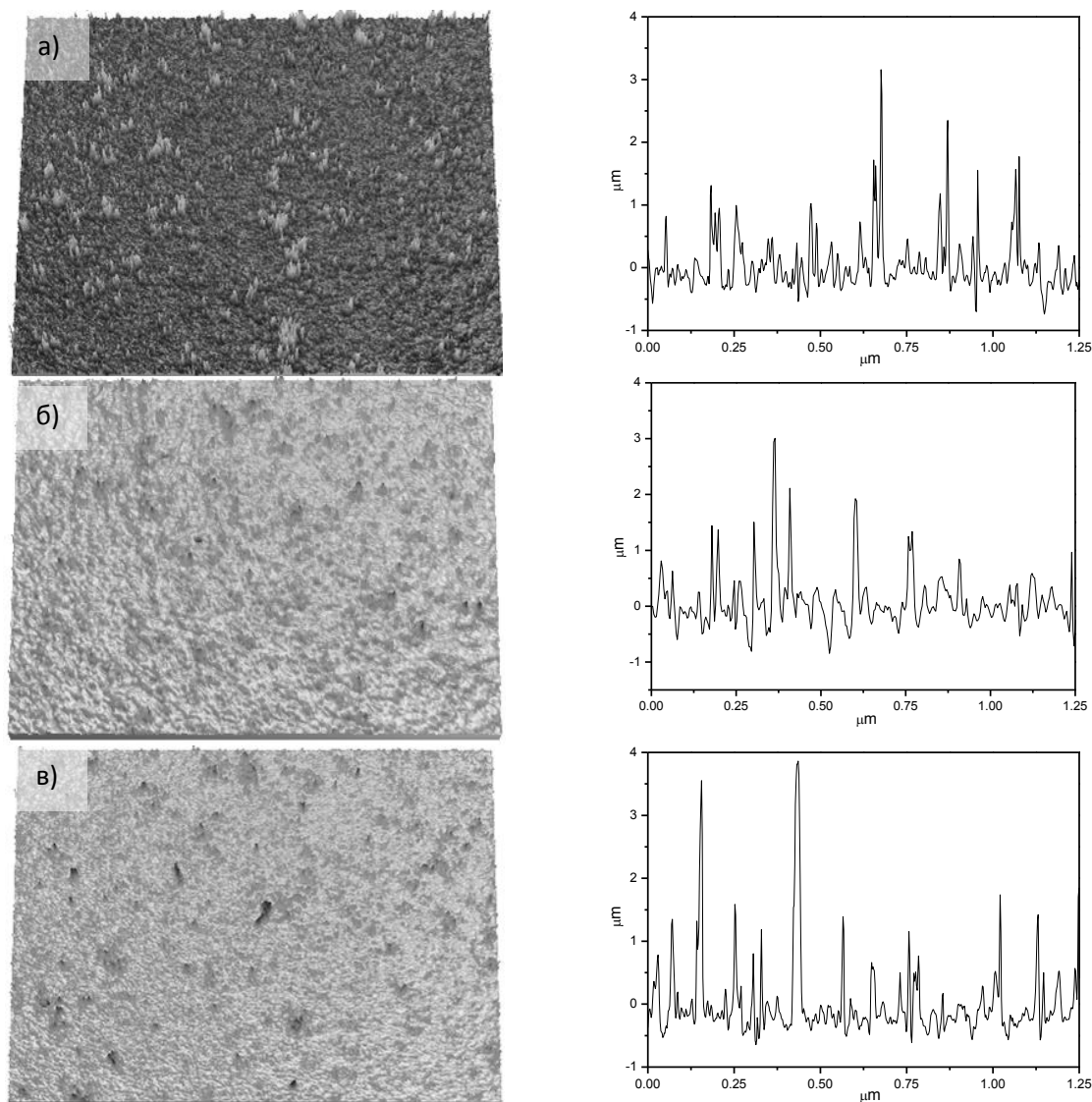


Рис. 5.19. Зображення з оптичного профілометра і профілі шорсткості ($0,94 \times 1,3$ мм) покриття HSF-MP3 на склі: а) необробленому; б) активованому повітряною плазмою; в) активованому Ag плазмою

Інша ситуація спостерігається для зразка HSF-MP3, де відстань між підпорами становить приблизно 0,12 мм (рис. 5.19в), що є оптимальним для забезпечення супергідрофобних властивостей. Аналогічна структура сформувалася і на поверхні покриття, нанесеного на зразок, оброблений повітряною плазмою (рис. 5.19б).

Мікрозмочуваність. Для всіх зразків з кутами змочування вище 150° вимірювали КС і їх значення були менші за 10° . Слід зауважити, що ККЗ вимірювали, використовуючи краплини об'ємом 6 мкл, і такі краплини можуть

вважатися макроскопічними. Однак, коли краплина знаходиться на зразку HSF-MP3, виготовленому з застосуванням активації поверхні скла повітряною плазмою, вона руйнується при спробі видалення. Як наслідок, на поверхні залишається невелика крапелька. Це явище вивчали, використовуючи так званий екологічний скануючий електронний мікроскоп (ESEM).

Таблиця 5.5

Параметри шорсткості отриманих зразків

Зразки	Плазмова обробка	Шорсткість		
		середня, R_a , нм	середньоквадратична, R_q , нм	максимальна висота, R_t , мкм
HSF-MP1	відсутня	224,5±2,9	337,3±1,1	8,7±1,1
	повітряна	222,9±10,5	306,8±13,4	6,2±0,4
	аргонова	229,6±10,9	405,9±11,2	11,7±1,4
HSF-MP2	відсутня	236,4±18,6	402,8±34,6	15,2±1,2
	повітряна	495,5±24,2	645,9±18,7	6,6±0,3
	аргонова	372,9±25,2	505,6±28,3	11,6±2,4
HSF-MP3	відсутня	319,7±15,4	540,3±35,5	10,7±1,5
	повітряна	271,1±14,9	434,1±26,8	11,4±1,5
	аргонова	290,5±7,6	499,1±22,4	14,3±1,2

Порівнюючи FTIR-ATR спектрограми (рис. 5.21) поверхонь підкладинок без покриття видно, що ІЧ-спектри необробленого скла і скла після обробки повітряною плазмою в діапазоні валентних коливань Si–O зв'язків 400–1270 cm^{-1} однакові.

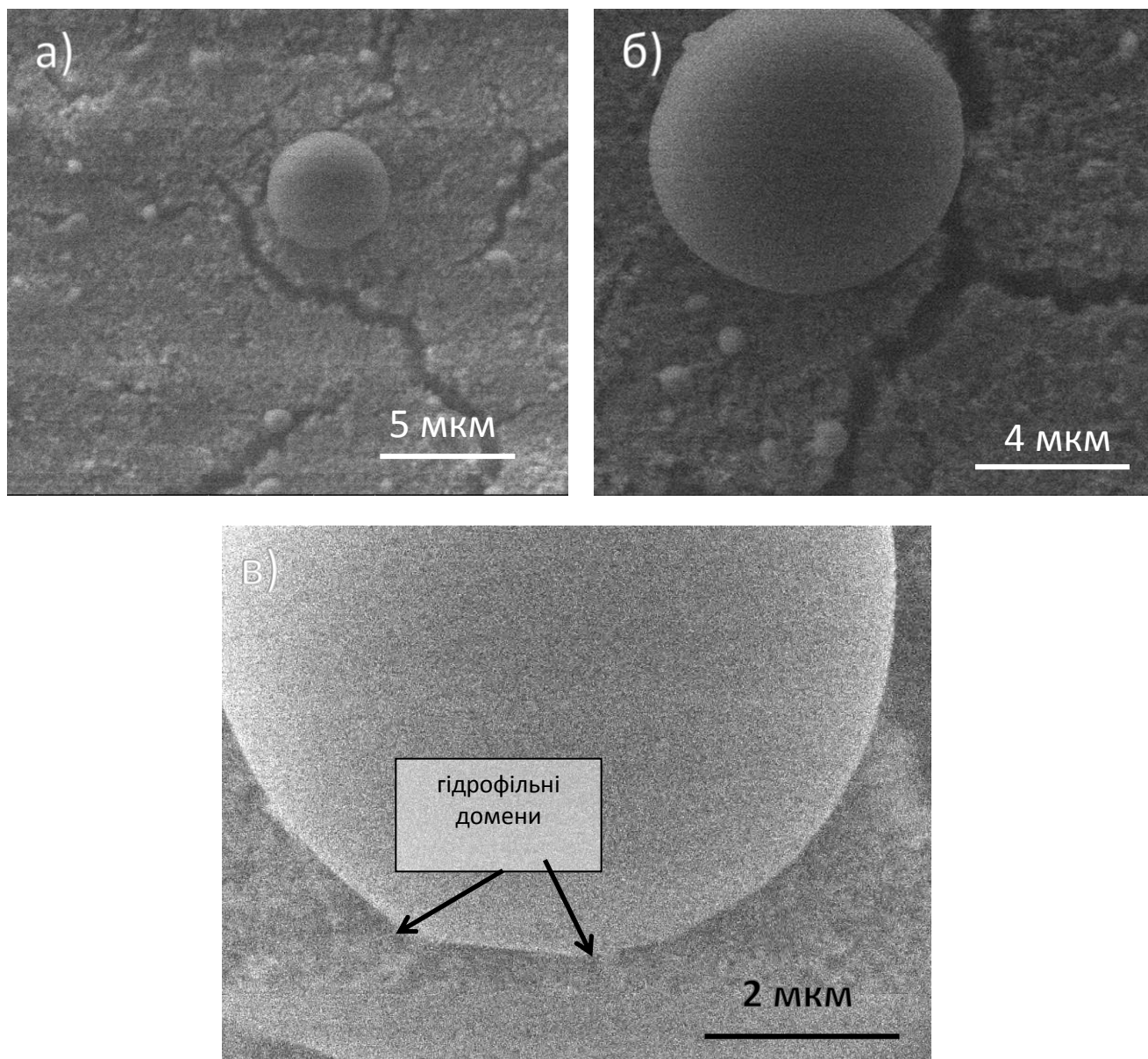


Рис. 5.20. СЕМ-зображення зразка 3N HSF-MP3 Air в екологічному режимі при збільшеннях а) 6500×, б) 10000×, в) 20000×

Спектри FTIR реєстрували за допомогою FT-ІЧ-спектрометра Nicolet 8700A в режимі порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR) у діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 4 см^{-1} . Так, спостерігаються смуги на 767 см^{-1} та 913 см^{-1} та плече поблизу 1160 см^{-1} . Однак ІЧ-спектри скляних підкладинок без покриття та з нанесеним покриттям HSF-MP3 різняться досить суттєво. Полоси на 799 см^{-1} , 955 см^{-1} , 1056 см^{-1} і плече при 1180 см^{-1} характерні як для золь-гелевої силоксанової плівки, так і для суцільного кремнезему. Смуги, що спостерігаються при 759 см^{-1} та

842 cm^{-1} , обумовлені наявністю ТМС груп, прищеплених на поверхню покриття [596, 665]. Саме ці ТМС групи необхідні для забезпечення супергідрофобності.

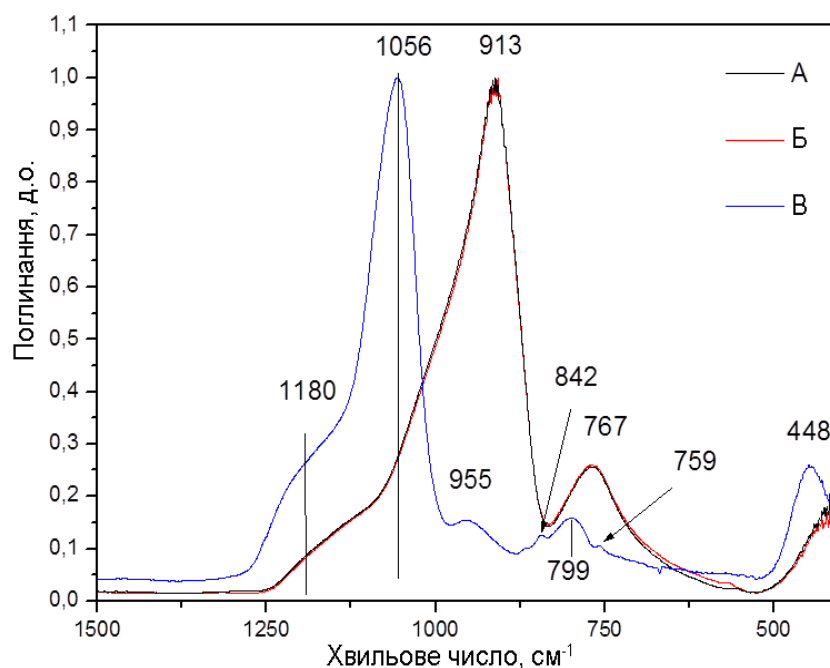


Рис. 5.21. ІЧ-спектри для: А) неактивованого скла; Б) скла, активованого повітряною плазмою; В) скла, активованого повітряною плазмою і вкритого гідрофобною плівкою HSF-MP3

5.3.4. Вплив триметилсилільованого SiO_2 на структурні та гідрофобні властивості наповнених полістирольних плівок

Досліджено також вплив попереднього модифікування НЧ SiO_2 ($300 \text{ м}^2/\text{г}$) ТМС-групами з різним ступенем заміщення поверхневих силанолів на топографію поверхні та гідрофобність плівок з полістиролу (ПС). Для цього НЧ SiO_2 , попередньо модифіковані ГМДС для прищеплення ТМС-груп, було дисперговано в розчині полістиролу в хлороформі. Дисперсія SiO_2 /полістирол наносилася на скляну підкладку за допомогою пристрою для відцентрового покриття плоских поверхонь тонким шаром (Spin Coater).

Як зазначалось раніше, важливими факторами, що визначають змочуваність плівок є їх хімічна будова поверхні, тобто наявність або відсутність на поверхні полярних центрів гідрофільної природи або неполярних центрів гідрофобної природи, а також топологія поверхні. Композиційні матеріали, отримані шляхом

поєднання полімерних та неорганічних компонентів демонструють певну комбінацію властивостей, що дозволяє регулювати вищезгадані фактори і варіювати змочуваність в широких межах. Полімерні композити являють собою відносно нову групу матеріалів, використовуваних для отримання систем з поліпшеними функціональними властивостями [666]. Щоб отримати композити зі стабільними властивостями, гостьові фази повинні бути рівномірно розподілені в приймаючій матриці і адгезія між різними фазами в композиті повинна бути достатньою [667]. Супергідрофобність поверхні відповідає значенням кута змочування вище 150° та низькому гістерезису кута [668]. Таке високе значення контактного кута може бути досягнуто за рахунок гетерогенної шорсткості в нано- і мікрометровому масштабі [669, 670].

Метою даної частини роботи було синтез полімер/оксидних композитів на основі полістиролу та модифікованого гідрофобними групами кремнезему і дослідження залежності їх змочування водою від ступеню модифікування кремнезему гідрофобними групами та топології поверхні синтезованих плівок.

Модифікування поверхні нанокремнезему

Модифікування вихідного пірогенного кремнезему проводили за допомогою рідкофазного методу з використанням гексаметилдісілазана (ГМДС, Merck Millipore) в якості модифікатора (рис. 5.22). Гексан (хімічно чистий, Merck Millipore) було використано в якості розчинника. ГМДС адсорбції на поверхні кремнезему проводили з розчину в гексані при кімнатній температурі. Після висушування на повітрі для видалення гексану, зразки нагрівали при $130-150^\circ\text{C}$ протягом 6 годин для проведення реакції. Ступінь модифікації поверхні триметилсилільними (ТМС) групами регулювався зміною концентрації гексаметилдісілазана в гексані. Ступінь покриття визначався за інтегральною інтенсивністю відповідних смуг ($\text{OH} - 3750\text{ cm}^{-1}$ і $\text{CH} - 2965\text{ cm}^{-1}$) в ІЧ спектрах, як розглядалось в *Розділі 4*. Ступінь покриття поверхні ТМС групами (θ) представлено в таблиці 5.6.

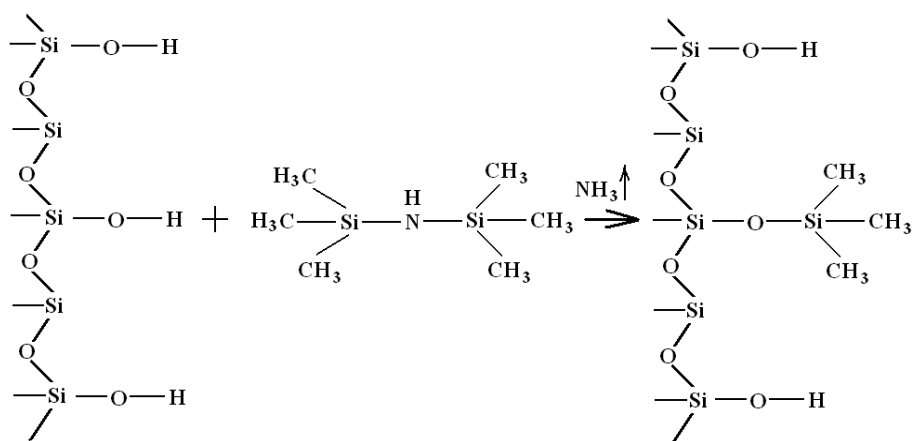


Рис. 5.22. Схема реакції поверхні кремнезему з гексаметилдісілазаном.

Таблиця 5.6.

Контактні кути натікання (θ_a) і зтікання (θ_r), γ_s і параметри шорсткості серії зразків, нанесених на скляні підкладки

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	θ	Зразок	θ_a , °	θ_r , °	γ_s , мДж/м ²	R_a , нм	R_q , нм	R_t , мкм
P2	275	0,14	ПС-P2	59,7±4,4	48±3,7	51,5±5	101	328	12,1
P5	250	0,53	ПС-P5	109,4±6,7	98±5,4	21,6±4,4	114	365	15,1
P7	250	0,86	ПС-P7	150,1±4,4	117±4,6	2,1±0,9	300	586	10,7
P8	243	1,0	ПС-P8	155,0±3,1	115±3,4	1,0±0,3	1030	1500	15,6

γ_s – обчислено за рівнянням (5.8)

Синтез композитних плівок полістирол/SiO₂ на скляній поверхні

Для синтезу композитів було використано полістирол (ПС, "Органіка" SA, Сажина, Польща), і хлороформ (ч.д.а., РОСН SA, Польща.) в якості розчинника. Розчини ПС в хлороформі готували з концентрацією 0,2 г/100 см³ і визначену кількість модифікованого кремнезему з покриттям поверхні триметилсилільними (ТМС) групами від 0,14 до 1,0 (0,16 г) диспергували в розчині полістиролу шляхом ультразвукової обробки. Потім 0,5 мл розчину полістиролу з наповнювачем виливали в центрі круглої скляної пластини (2 см в діаметрі). Синтезовані плівки

витримували при кімнатній температурі протягом 24 годин в вакуум-ексикаторі під тиском 117 мбар. Потім зразки витримувалися в ексикаторі з молекулярним ситом до використання для вимірювання кутів змочування водою. Вміст наповнювачів (модифікованих кремнеземів) в розчині ПС був 0,5 г на 3 см³.

Профілометричні зображення шорсткості поверхні синтезованих композитних плівок було проаналізовано за допомогою оптичного профілометра (Contour GT, Veeco).

Визначення кута змочування водою синтезованих плівок проводили за допомогою кутометра Digidrop GBX (Франція) оснащеного відеокамерою і програмним забезпеченням. Кути змочування вимірювали, застосовуючи метод нахилу пластини, на поверхні скла нахиленого до оптичної осі, в положенні, в якому рідина є зібраною на одній стороні краплі і відведена від іншої. Краплю 6 мкл поміщали в комірку перед камерою приладу, а потім за допомогою невеликої підставки, крапля була нахилена під відповідним кутом. Весь процес знімався до того моменту, поки крапля починала зісковзувати. Кут натікання вимірювали в той момент, коли крапля починала зсуватися з боку натікання і відступати з протилежного боку. Виміри проводилися при 20 ° С і вологості 50 %.

На рис. 5.23 наведено крайові кути натікання (advancing, Θ_a) і стікання (receding Θ_r) для синтезованих плівок полістирол/SiO₂.

Виявлено, що для композитів, які містять кремнезем з низьким ступенем модифікування поверхні ТМС групами, кут змочування нижчий за 90 °, тобто такі зразки є гідрофільними. Кути змочування для поверхні композиту з кремнеземом Р2 (ступінь модифікування ТМС групами 0,14) складала $59,7 \pm 4,4$ ° (рис. 5.23), але для зразків, що містили кремнезем Р5 зі ступенем модифікування поверхні 0,53, кут натікання збільшився до $109,4 \pm 6,7$ °, що відповідає гідрофобній поверхні. Композитні плівки, в яких при синтезі було використано зразки кремнеземів з високим ступенем модифікування поверхні ТМС групами, продемонстрували високі значення кутів змочування. Кути натікання для поверхні з кремнеземом Р7 (ступінь модифікування ТМС групами 0,89) складала $150,1 \pm 4,4$ °, і для поверхні

композиту з Р8 (ступінь модифікування ТМС групами 1,0) кути змочування були максимальними $155,0 \pm 3,1$ °. Поверхневі шари композитів з кремнеземами Р7 і Р8 мають супергідрофобні властивості, проте демонструють досить значний гістерезис кута змочування.

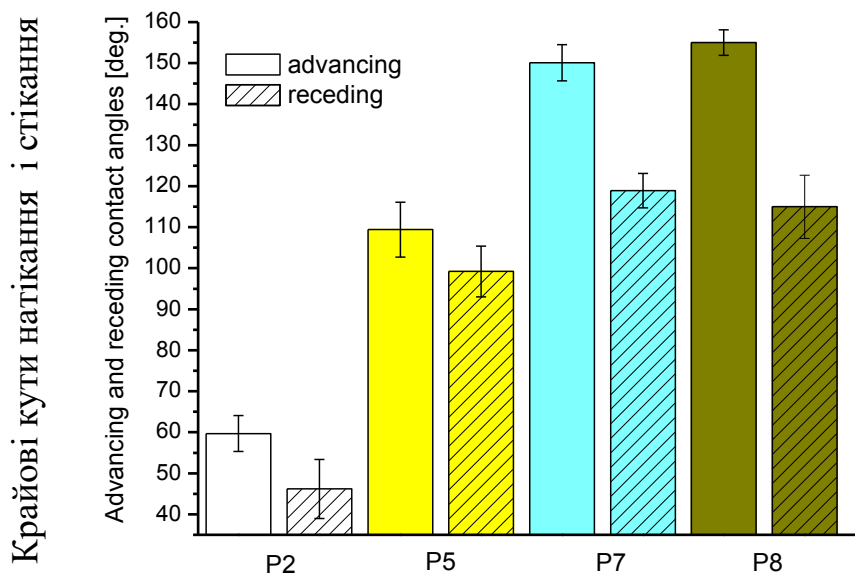


Рис. 5.23. Крайові кути натікання (advancing) і стікання (receding) для композитів полістирол/SiO₂.

На рис. 5.24 та 5.25 наведено профілі шорсткості, отримані за допомогою оптичного профілометра. Беручи до уваги параметри шорсткості поверхонь можна бачити, що шорсткість збільшується з ступеня модифікації поверхні кремнезему (табл. 5.6). Середня шорсткість для зразка полістирол/P2 складає 101 нм. Дещо більше шорсткість для зразка полістирол/P5 – 114 нм. У той час як для більш гідрофобних зразків, середня шорсткість зростає більше, ніж у два рази, і для шару, що містить кремнезем Р7 зі ступенем модифікування поверхні ТМС групами 0,89, R_a складає 300 нм (типовий розмір агрегатів кремнезему). Для найбільш гідрофобного зразка, що містить кремнезем Р8, R_a складає 1030 нм.

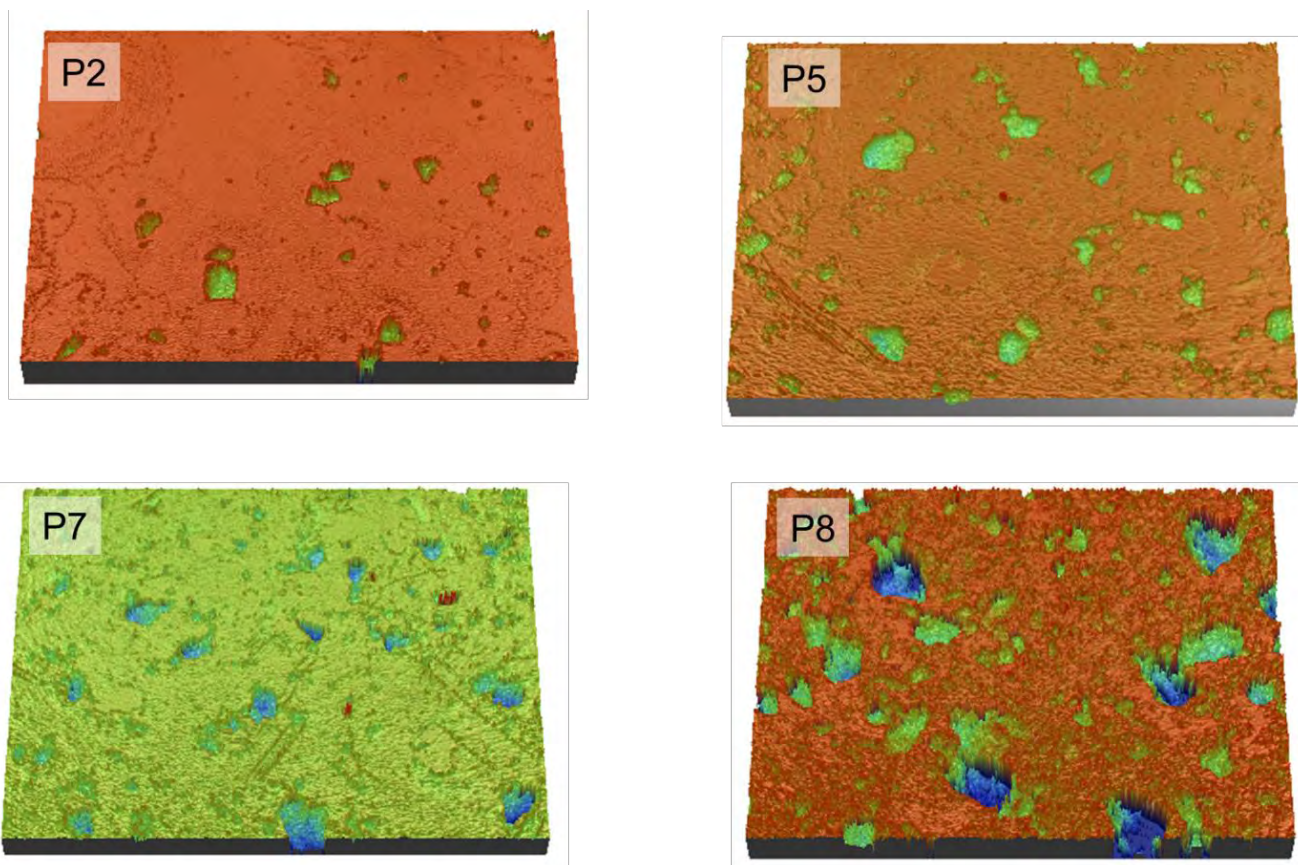


Рис.5.24. 3D-зображення отримані за допомогою оптичного профілометра

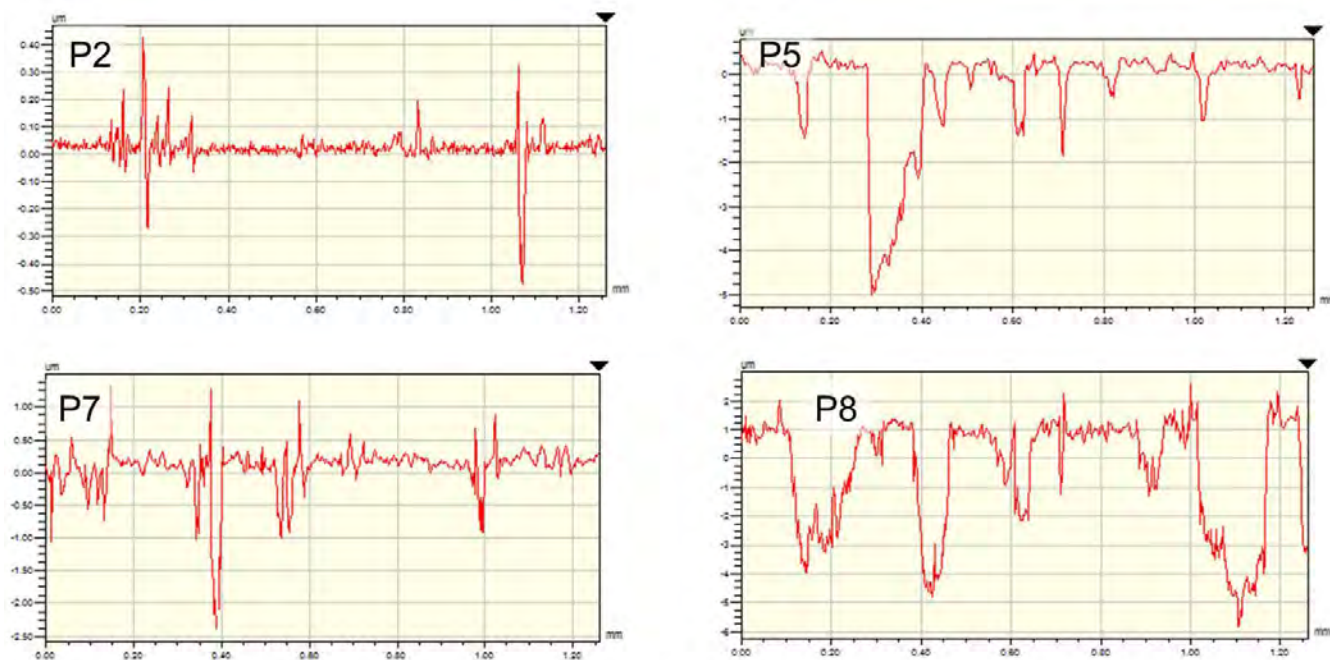


Рис. 5.25. Бічний профіль шорсткості уздовж осі x

З визначених параметрів шорсткості видно, що для зразків полістирол/P2 та полістирол /P5 спостерігаються наноструктури на поверхні синтезованих плівок, і в цьому випадку вважається, що ця поверхня зволожується відповідно до моделі Венцеля [671, 672]. З іншого боку, більш грубі поверхні (рис. 5.26) демонструють ієрархічну структуру шорсткості [673, 674]. Цей ефект максимально помітний для зразку ПС/P8. На вершинах мікро-шорсткості спостерігаються нано-шорсткі структури, і ці поверхні змочувались відповідно до моделі Кассі Бакстера [675].

На рис. 5.27 наведено субрегіони поверхонь синтезованих композитних плівок, виділені з загальних зображень. Рис. 5.27а показує ділянку поверхні композиту полістирол/P5 з довжиною однієї сторони 57,4 мкм, і з наведеного зображення ясно видно, що на цій поверхні є кратери діаметром у десятки мікрометрів. Така поверхня змочується відповідно до моделі Венцеля, оскільки вода може легко проникати в кратери. У той час як рис. 5.27б показує ділянку поверхні композиту полістирол /P8 з довжиною однієї сторони 15,9 мкм, і в цьому випадку можна помітити, що на цій поверхні, є пагорби (мікрошорсткість) і на верхній частині цих пагорбів є ще одна структурна шорсткість (наношорсткість).

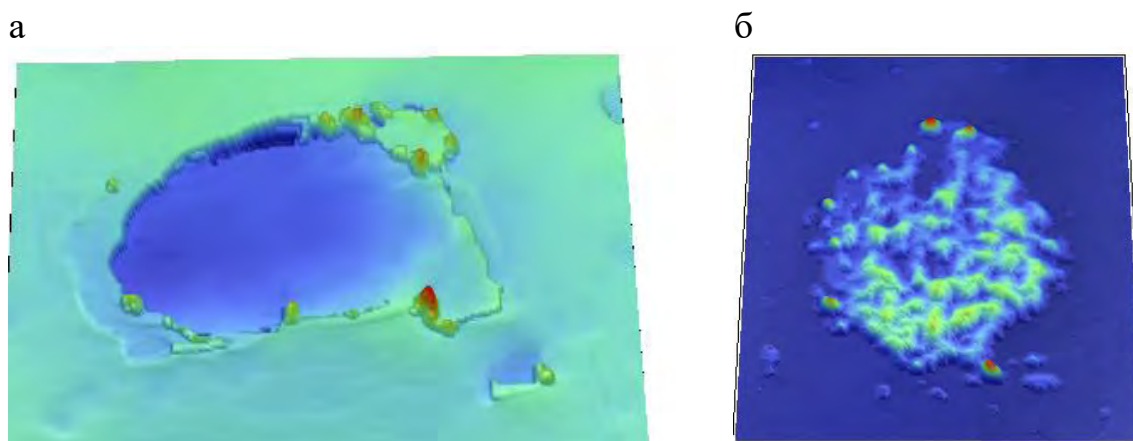


Рис.5.26. 3D-зображення (оптичний профілометр) для субрегіонів поверхонь (а) P5 та (б) P8.

Геометричні схеми шорсткості поверхні наведено на рис. 5.28. Механізм змочуваності грубої гідрофобної поверхні досі є відкритою проблемою. Беручи до уваги термодинамічний аналіз мікро-текстурованою поверхні [676] високе

значення контактного кута обумовлено ефектами висоти стовпчика, тобто розміру нанесених агрегатів первинних частинок (i), ширини стовпчика (ii) і відстані між стовпчиками (iii), а також внутрішнього крайової кута, розміру краплі і одночасного вплив різних параметрів. Отримані результати показали, що істотний вплив висота стовпчика має для переходу від гідрофобного до супергідрофобного стану. Якщо висота стовпчика занадто мала, то система не переходить до супергідрофобного стану.

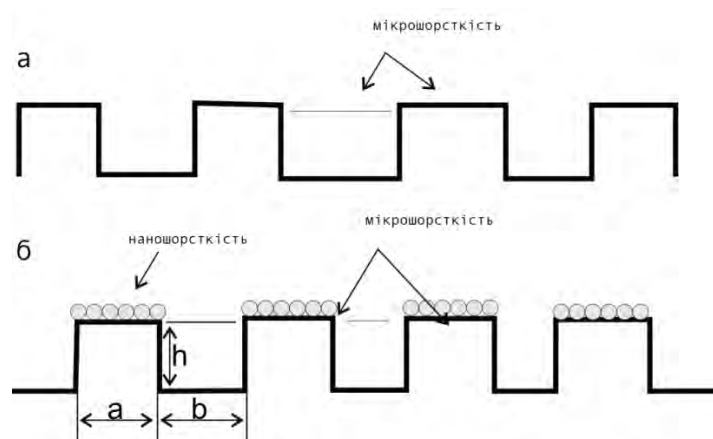


Рис. 5.27. а) Схема топографії поверхні композиту ПС/Р5, б) схема топографії поверхні композиту ПС/Р8.

Проведені дослідження показали, що використання модифікованого кремнезему для отримання нанесених на скляні поверхні плівок полістиролу дозволяє регулювати гідрофобність і шорсткість таких покриттів. Для отримання супергідрофобних ефектів вирішальне значення мають ієрархічні мікро- і наноструктури поверхні. Тверду поверхню з ієрархічною структурою можна розглядати як систему з долин і гір, яка може регулюватися за допомогою модифікування частинками кремнезему.

Таким чином, з проведених досліджень видно, що значення θ_a та θ_r для синтезованих плівок корелювали зі ступенем покриття частинок кремнезему ТМС-групами, θ_a збільшувалися від $59,7^\circ$ для плівок, наповнених SiO_2 зі ступенем покриття поверхні (θ) 0,14 до $155,0^\circ$ при $\theta = 1,0$ (табл. 5.6). Плівки, що містять SiO_2 з $\theta = 0,86$ та 1,0 у своїй структурі, проявляють супергідрофобні властивості. Значення γ_s зменшувалось від $51,3 \text{ мДж/м}^2$ для плівок з найменшим ступенем

модифікування SiO_2 ($\theta = 0,14$), при СПП = 0,53 значення γ_s удвічі менші: 21, 6 мДж/м², а для плівок з SiO_2 при $\theta = 0,89$ і $\theta = 1, 0$ γ_s складала 2, 1 і 1 мДж/м² відповідно (табл. 5.6). Таким чином, плівки наповнені SiO_2 з високим θ , демонстрували супергідрофобність, а кут ковзання становив близько 16°. Як можна побачити з табл. 5.6 зі зростанням ступеню модифікування нанокремнезему ТМС-групами зростає також і шорсткість поверхні, охарактеризована параметрами R_a , R_q та R_t , що пов'язано як з утворенням агрегатів НЧ при модифікуванні ГМДС, так і з більш агрегованим розподіленням під час диспергування в структурі ПС плівки. Таким чином, можна стверджувати наявність сукупного впливу таких факторів, як ступінь покриття поверхні гідрофобними ТМС-групами та збільшення шорсткості поверхні, на посилення гідрофобних властивостей до супергідрофобного ефекту включно у випадку наповнення полістирольної плівки SiO_2 з $\theta 0,86$ та 1,0.

Таким чином, при дослідженні можливостей використання нано- та мікрочастинок як наповнювачів та їх впливу на структуру та гідрофобні властивості плівкових покриттів було визначено, що:

- використання для модифікування наночастинок дозволяє отримати шорсткість поверхні як на мікро- так і на нанорівні, що забезпечує супергідрофобні властивості плівок;
- попереднє модифікування поверхні наночастинок кремнезему гідрофобними групами або полімерами змінює його розподіл при наповненні плівок та рельєф поверхні наповнених плівок, і відповідно їх гідрофобні властивості;
- модифікування плівок тільки мікрочастинками кремнезему призводить до помітного збільшення шорсткості поверхні та гідрофобності при невисокому вмісті наповнювача (55 до 110 мг/мл в синтетичній суміші), в той час як при високому вмісті (165 мг/мл) наповнювача спостерігається деяке зниження гідрофобності поверхні внаслідок впливу топографії на пост-модифікування поверхні ГМДС і доступністю поверхневих ОН-груп для реакції заміщення на ТМС, а також меншою їх концентрацією на поверхні МЧ кремнезему-наповнювача.

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБКА МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ З ПОКРАЩЕНИМИ СОРБЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ПРИРОДНИХ АБО СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ

6.1. Вступ

В останні десятиріччя з розвитком нанотехнологій та великою різноманітністю отриманих неорганічних нанонаповнювачів особливу популярність (затребуваність) набув напрямок створення композитів на основі таких наночастинок та полімерів. В основі створення таких композитів лежать принципи адитивності та синергії властивостей компонентів і можливість використання наноефектів, забезпечених взаємодією нанонаповнювачів з полімерами, при керуванні структурою та властивостями таких композитів. Подібні композиційні гібридні композити мають такі переваги як біосумісність при використанні в медицині та біотехнологіях, екологічна безпека, що передбачає їх переваги в застосуванні в медицині та водоочищенні.

Одним із складних напрямків у галузі біотехнології та біоматеріалів є розробка передових гідрогелевих систем, які можуть імітувати властивості природних систем [677] і успішно використовуватися на практиці [678, 679]. З цією метою створюються наноструктуровані системи для транспортування ліків на основі-гідрогелів – це гідروفільних тривимірних полімерні мережі, що мають здатність утримувати в структурі велику кількість води або інших біологічних рідин і є перспективними матрицями для доставки лікарських засобів [678-682]. Особлива увага при розробці системи доставки ліків приділяється так званим «розумним» гідрогелям [684], які реагують на фізичні або хімічні подразники, такі як зміна рН, температури, іонної сили, інтенсивності світла, електричного або магнітного поля [685–687]. Деякі полімерні системи можуть бути сконструйовані так, щоб одночасно реагувати відразу на декілька стимулів, наприклад, на незначні зміни рН [688] та температури [689, 690], температури та магнітного поля [691,

692] або температури та світла [693], змінюючи свій об'єм, показник заломлення та гідрофільно-гідрофобний баланс [694], та мати потенційні біомедичні застосування в терапії раку.

Необхідність створення композитів для направленої доставки ліків пов'язана з тим, що системне введення хіміотерапевтичних препаратів в протираковій терапії спричиняє не тільки серйозні побічні ефекти, але також пов'язане зі значними обмеженнями, а саме необхідністю частих повторних ін'єкцій через недостатню концентрацію хіміотерапевтичного засобу [695, 696]. Низька концентрація хіміотерапевтичних засобів затримує час, необхідний для досягнення ефективної реакції на хіміотерапію, при внутрішньовенному введенні прийом лікарських препаратів також може погіршити природну імунологічну відповідь на пухлину через пригнічення кісткового мозку та лімфоліз [695]. Через ці обмеження альтернативні системи доставки та вивільнення лікарських засобів, такі як препарати для прямого введення ін'єкцій (частинки, гелі чи імпланти), замінюють внутрішньовенний шлях для систематичної доставки хіміотерапії для досягнення цілеспрямованої, локальної та контрольованої доставки та вивільнення хіміотерапевтичних препаратів в області пухлини [697, 698].

Можливість приєднання додаткових функціональних груп/молекул для таргетування на ракові клітини та чутливість «розумних» наноструктурованих гідрогелів до температури роблять цей тип нанорозмірних носіїв кращою платформою для доставки протиракових засобів [699].

Останніми роками досліджено термочутливі гідрогелі на основі *N*-ізопропілакриламід (НІПАА), які при кімнатній температурі перебувають в розлогій гідратованій конформації, а при нагріванні переходять у компактний дегідратований стан [689, 690, 700-709]. Такий фазовий перехід між набухлим і зруйнованим станами при підвищенні температури спричиняється одночасним посиленням гідрофобних взаємодій між ізопропіловими групами та руйнуванням водневих зв'язків з молекулами води [694]. Фазовий перехід таких гідрогелів відбувається при 32 °С, тобто температурі, близькій до температури людського тіла. Температури фазового переходу можуть бути підвищені або знижені шляхом

кополімеризації НПАА відповідно з гідрофільними або гідрофобними мономерами [710], що дозволяє використовувати ці матеріали для створення систем доставки ліків, контрольованих температурою.

У той же час традиційні гідрогелі мають деякі недоліки: низьку механічну міцність, крихкість та ламкість [677, 711, 712], що обмежує їх практичне застосування і обумовлено головним чином хаотичним хімічним зшиванням полімерних ланцюгів біфункціональними агентами (наприклад, *N,N'*-метилен-біс-акриламідом). Крім того, вони мають переважно низький рівноважний вміст води і повільну швидкість реакції на зміни в навколишньому середовищі, зокрема, швидкість переходу в зруйнований стан [713, 714]. В останні роки було докладено значних зусиль для подолання цієї проблеми, і в результаті були створені так звані нанокомпозитні гідрогелі (НКГ) шляхом включення в полімерну матрицю [715, 719–721] різноманітних неорганічних наночастинок, включаючи глини. Був запропонований метод синтезу [719], з застосуванням фізично зшиваючого кополімера з використанням наночастинок лапоніту (синтетична глина, аналог природного гекториту). Останніми роками завдяки унікальній та однорідній тривимірній структурі нанокомпозитних гідрогелів з лапонітом, спричиненій сильним негативним зарядом лапонітових дисків та слабким позитивним зарядом ребер [722], вони інтенсивно досліджуються щодо подальшого поліпшення їх механічних властивостей [723], біологічних застосувань [724], відгуків на стимулювання [725] тощо. У гелевих наночастинках глини діють як багатофункціональні зшиваючі агенти [719, 721, 726–728]: сусідні ламелі глини з'єднані між собою десятками й сотнями гнучких полімерних ланцюгів [729]. Механізм утворення нанокомпозитних гідрогелів на основі полі(НПАА) з глинами був запропонований раніше [730]. Полімерні ланцюги прикріплюються до поверхні глинистих наночастинок за допомогою іонних або полярних взаємодій, що призводить до утворення унікальних органічно-неорганічних тривимірних структур з унікальними тепловими й механічними властивостями [729, 731–735]. Крім того, розробка систем таргетованих магнітнокерованих препаратів може забезпечити безпечні та високоефективні методи лікування [736, 737].

Ефективність вивільнення ліків та таргетованість їх доставки можна значно покращити, застосовуючи носії ліків з магнітними властивостями [737-747]. При цих умовах хіміотерапевтичні агенти, приєднані до магніточутливих нанокompозитів можуть бути зосереджені в безпосередній близькості до цільового органу накладанням відповідно сформованого зовнішнього магнітного поля. Окрім того, таке змінне магнітне поле низької інтенсивності, може одночасно забезпечити безконтактне нагрівання термочутливого гідрогелевого нанокompозиту з вбудованим магнітним лапонітом, відповідною мірою збуджуючи його коливання, і спричинити імпульсивне вивільнення доставлених до цілі лікарських засобів внаслідок переходу гідрогелевого нанокompозиту в сколапсований стан.

Серед магнітних матеріалів оксиди заліза, зокрема, магнетит (Fe_3O_4) та маггеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), представляють особливий інтерес завдяки своїм магнітним властивостям та біосумісності, тоді як синтетична глина лапоніт, що складається з дископодібних частинок, може бути використана в якості основи для забезпечення покращених функціональних і механічних властивостей полімерних нанокompозитів. В останні роки завдяки унікальній і однорідній тривимірній структурі лапонітних нанокompозитних гідрогелів, зумовленій сильним негативним зарядом лапонітних дисків та слабким позитивним зарядом ребра [722], вони широко досліджувалися [748, 749]. Були синтезовані та досліджені нанокompозити на основі лапоніту та різних акрилових мономерів, зокрема акриламід [750], акрилової кислоти [751], НПАА [691, 752], диметилакриламід [734] та ін.

Перевагами застосування лапоніту у порівнянні з природними глинами є його висока чистота, оптична прозорість, висока дисперсність у воді та відмінна колоїдна стабільність в суспензіях [753]. Додатковими перевагами використання лапоніту є вузьке розподілення розмірів та рівномірна форма його окремих дискових складових структурних часток (діаметром приблизно 25 нм та товщиною 0,9 нм), висока питома поверхня (приблизно $350 \text{ м}^2/\text{г}$), а також наявність на його поверхні [754, 755] центрів адсорбції.

Крім синтетичних полімерів широке розповсюдження для створення наноструктурованих ограно-неорганічних гібридних композитів отримали

природні полісахариди: хітозан, альгінат натрію, агар, низько- та високоестерификовані пектини тощо. На їх основі створено різноманітні композити для сорбції, біомедичних використань тощо. Відомо, що природні полісахариди є хорошими сорбентами деяких видів барвників [756-760] та іонів важких металів [760-769] через специфічну взаємодію аміно- та гідроксильних груп з адсорбатами [770]. Аміногрупи полісахаридів можна відносити до таких, які забезпечують ефективну адсорбцію іонних барвників [771]. Однак використання деяких полісахаридів у їх нативній формі ускладнене, оскільки в'язкість їх розчинів через схильність до гелеутворення виявляється занадто високою навіть при низькій концентрації. Отже, композити з ПС можуть бути більш доречними для адсорбційних застосувань завдяки меншій їх схильності до згаданих негативних ефектів [772-774]. Імобілізація макромолекул на поверхні неорганічних нанонаповнювачів дозволяє збільшити сорбційну активність композитів та покращити структурні властивості порівняно з окремими компонентами. Останнім часом активно розширюються можливості застосувань гібридних композитів на основі кремнезему і природних полісахаридів [775-804]: для адсорбційного видалення барвників, нафти тощо [790, 798], композитних каркасів для відновлення біологічних тканин [805], для імобілізації біокаталізаторів [778, 795], створення мембран зворотнього осмосу [779, 788], створення композитів для контрольованої доставки ліків та біоактивних речовин [783, 785-787, 791, 794]. В останні роки проводяться інтенсивні дослідження з розробки біогідроксиапатитових композитів з бажаними біологічними, фізичними та механічними властивостями [805-823]. Гідроксиапатит та його композити представляють інтерес завдяки перспективністю застосувань в медицині. Фізико-хімічні властивості та біосумісність роблять їх дуже привабливим об'єктом для досліджень як *in vivo*, так і *in vitro* [805-823].

6.2. Розробка і дослідження нанокомпозитних гібридних матеріалів як систем доставки ліків

Незважаючи на недавно досягнутий прогрес, розглянутий у вступній частині цього розділу, існує широкий спектр необхідних вимог до сучасних

нанокомпозитних матеріалів, які призначені для використання в якості систем доставки ліків. Ці вимоги можуть бути задоволені лише інтегрованим підходом до розробки та розробки наноматеріалів.

Таким чином, метою даної частини роботи було: (а) розробити оптимальний метод синтезу багатофункціональних термореактивних нанокомпозитних гідрогелей (НКГ) з магніторегульованими властивостями на основі *N*-ізопропілакриламід та модифікованого магнетитом лапоніту, як неорганічного фізичного зшиваючого агента; (б) вивчення їх структури, складу, термореактивних властивостей та сорбційно-дифузійних властивостей для оцінки їх потенційного використання в біомедичних застосуваннях як магнітних систем доставки лікарських засобів (наприклад, носіїв протиракових препаратів), систем для гіпертермії магнітної рідини, а також для візуалізації та діагностики (наприклад, магнітно-резонансна томографія); та (в) дослідження взаємозв'язків між складом композиції та функціональними властивостями для покращення ефективності синтезованих нанокомпозитних матеріалів.

6.2.1. Синтез неорганічних нанокомпозитів магнетит/лапоніт (МЛАП)

Магнітні наночастинки лапоніту (МЛАП) з масовими співвідношеннями магнетит/лапоніт від 2:1 до 1:8 синтезовано одноетапним методом співосадження у водному середовищі, описаним в роботах [753, 827].

Лапоніт марки Laponite RD $\text{Si}_8\text{Mg}_{5.45}\text{Li}_{0.4}\text{H}_4\text{O}_{24}\text{Na}_{0.7}$ (Rockwood Additive Limited, 99 %, питома поверхня 370 м²/г, насипна густина 1000 кг/м³, хімічний склад: SiO₂ 59,5 %, MgO 27,5 %, Li₂O 0,8 %, Na₂O 2,8 %, Clay additives GmbH); *N*-ізопропілакриламід (НІПАА; Merck, 97%) рекристалізовано з гексану і висушено під вакуумом; персульфат амонію (NH₄)₂S₂O₈ (Sigma-Aldrich, 98%); *N,N,N',N'*-тетраметилетилендіамін (ТЕМЕД; Sigma-Aldrich, 99%); сульфат заліза (II) гептагидрат FeSO₄·7H₂O (Merck, 99%); хлорид заліза (III) FeCl₃ (Merck, 98%); тетранатрійпірофосфат Na₄P₂O₇ (TSPP або «Tetron»; Merck, 95 %), гідроксид амонію (25 %) використовувались як отримані без подальшого очищення.

Як відомо, нанодиски (частинки) лапоніту складаються з октаедричного шару, який оточений двома силікатними тетраедричними шарами. Молекулярна формула лапоніту має наступний вигляд – $\text{Na}^{+}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-}_{0,7}$. У водному розчині частинки лапоніту, які заряджені негативно, можуть через електростатичну взаємодію з протиіонами натрію зв'язуватися у стоси [734]. Мультифункціональні термо- та магніточутливі композити були синтезовані на основі полімеру полі(*N*-ізопропілакриламід) полі(НІПАА) модифікованого магнітним лапонітом (МЛАП) в якості неорганічного нанорозмірного зшиваючого агента.

За типовою процедурою синтезу фіксована кількість лапоніту (3 г) диспергується у дистильованій воді, попередньо дегазованій пропусканням Ar. Дисперсію лапоніту перемішували у 200 мл дистильованої води при кімнатній температурі з застосуванням магнітної мішалки при 500 об/хв протягом 30 хв., а потім обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні (AEG USR 5659, 50 Вт, 60 Гц, Німеччина) протягом 10–15 хв. Після обробки ультразвуком температуру водної бані підвищували до 70–75 °С і до дисперсії лапоніту додавали 20 мл водного розчину, що містив зазначені у табл. 6.1 кількості FeSO_4 та FeCl_3 з молярним співвідношенням 1:2 [828, 829].

Таблиця 6.1

Рецептура розчинів, що використовувалися для синтезу наночастинок МЛАП

Компонент	МЛАП1	МЛАП2	МЛАП3	МЛАП4	МЛАП5
H ₂ O, мл	81,54	99,81	108,95	113,53	115,81
Лапоніт, г	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41
FeSO ₄ ·7H ₂ O, г	5,79	2,90	1,45	0,72	0,36
FeCl ₃ , г	6,76	3,38	1,69	0,84	0,42
NH ₄ OH, 25 %, мл	24	12	6	3	1,5
Масове співвідношення магнетит: лапоніт	2:1	1:1	1:2	1:4	1:8

Суспензію перемішували в атмосфері *Ar* або азоту протягом 10–15 хв. Потім рН розчину доводили до 10, повільно додаючи по краплях 25 %-ний розчин гідроксиду амонію. Кінцевий об'єм доводили до 220 мл і дисперсію перемішували при 70–75 °С протягом 2 годин. Осад, що утворився, концентрували постійним магнітом і промивали дистильованою водою до досягнення рН 7.

В результаті було синтезовано партії наночастинок з різними ваговими співвідношеннями лапоніту і магнетиту в діапазоні від 2:1 до 1:8 (табл. 6.1, рис. 6.1 *a–e*). В суспензіях синтезовані МЛАП проявляють ферофлюїдні властивості, що залежать від вмісту магнетиту.

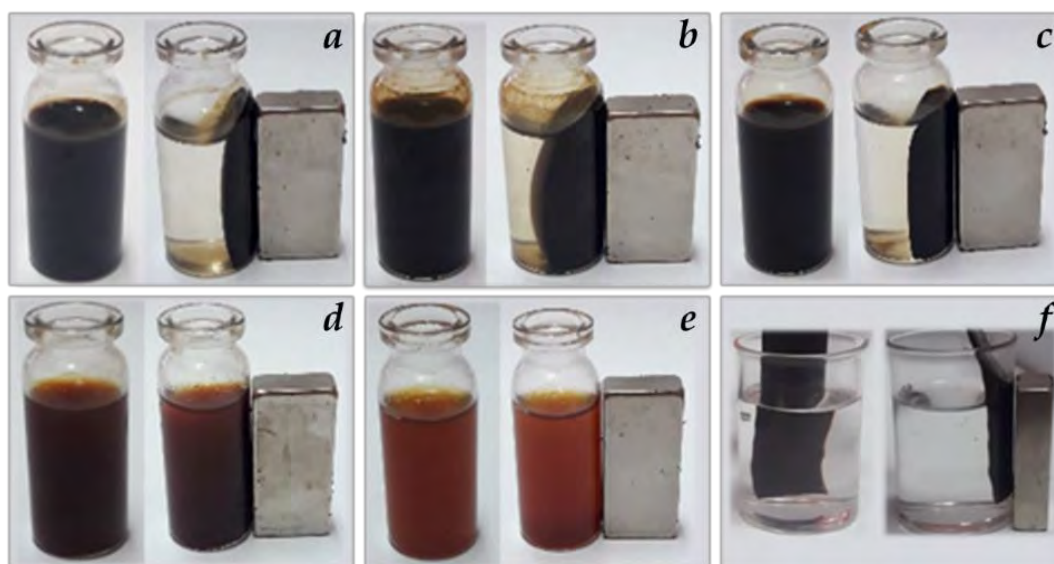


Рис. 6.1. Фотографії суспензій з модифікованим МЛАП при різних вагових співвідношеннях магнетит/лапоніт: МЛАП1, 2:1 (*a*); МЛАП2, 1:1 (*b*); МЛАП3, 1:2 (*c*); МЛАП4, 1:4 (*d*); МЛАП5, 1:8 (*e*); і з термочутливим гідрогелем полі(НІПАА)/МЛАП1 (*f*) за відсутності магнітного поля (фото ліворуч) і з прикладеним магнітним полем (фото праворуч)

6.2.2. Структура та властивості нанокмполімерів МЛАП

Лапоніт – синтетичний триоктаедричний член смектитової групи, природним аналогом глини є гекторит. Основна структурна одиниця (шар) складається з двох направлених всередину листків тетраедрично координованих атомів (*T*) з центральним глиноземним шаром октаедрично координованих атомів (*O*) [830-

832]. Шари є поперечно неперервними, але зв'язки між ними слабкі, що дозволяє воді та іншим молекулам проникати між шарами, викликаючи їх ексфоціацію.

Рентгенівські дифрактограми порошків реєстрували при кімнатній температурі на порошковому дифрактометрі ДРОН-УМ1 (Буревестник, Санкт-Петербург, Росія) з використанням фільтрованого CoK_α випромінення. Дифрактограми реєстрували в діапазоні 2θ від $3,5^\circ$ до 80° з кроком $0,05^\circ$ та експозицією 1 с у кожній точці. Середній розмір кристалітів оцінювали за формулою Шеррера [832, 833]:

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (6.1)$$

де d – середній розмір кристалітів, нм;

k – стала Шеррера, яка для сферичних часток дорівнює 0,9;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінення;

B – ширина рефлексу на напіввисоті, 2θ ;

θ_B – кут Брегга, $^\circ$.

Фазову ідентифікацію кристалічної структури проводили з використанням довідкових даних для лапоніту, магнетиту (JCPDS файл № 19-0629), і маггеміту (JCPDS файл № 39-1346).

Дифрактограми порошків лапоніту і МЛАП наведено на рис. 6.2. Піки дифракції лапоніту [842, 843] при $22,95^\circ$; $33,05^\circ$; $40,85^\circ$; $62,55^\circ$ та $72,00^\circ$, що відповідають площинам (110), (005), (200), (300) та (060) з розрахунковими d -відстанями 0,450; 0,315; 0,257; 0,172 та 0,152 нм, відповідно, спостерігаються на дифрактограмах наночастинок як лапоніту, так і МЛАП (рис. 6.2). Інтенсивність цих піків зменшується зі зменшенням вмісту лапоніту в синтезованих наночастинках. Інтеркалація між шарами лапоніту та їх ексфоціація, що може відбуватися при модифікації лапоніту, повинна призводити до збільшення товщини міжбазального прошарку, що може контролюватися зсувом піку, який відповідає площині (001), у бік менших кутів.

Порівнянням дифрактограм лапоніту з наночастинками МЛАП виявлено, що базальне відбиття вихідного та модифікованого лапоніту спостерігається при $6,2^\circ$

(d -відстань 1,66 нм), за винятком МЛАП1, для якого пік зміщений до приблизно $5,6^\circ$. Вільний проміжок між площинами (001) у немодифікованому лапоніті, розрахований за рівнянням Брегга [844–846], після віднімання товщини шару глини (0,960 нм) [847] дорівнює 0,696 нм. У зразку МЛАП1 в області першого базального відбиття спостерігаються два максимуми низької інтенсивності при бл. $5,6$ та $9,6^\circ$ з d -відстанями 1,83 та 1,07 нм, домінуючим є максимум при $5,6^\circ$. Дифракційний максимум при $9,6^\circ$ може відповідати шарам лапоніту, які руйнувались під час його синтезу через втрату прошарку води та/або наявність слідів інших нерозбухаючих глинистих фракцій, наприклад, кероліту [848]. Ці особливості зразків МЛАП чіткіше видно на збільшеній ділянці (4 – 14°) дифрактограм, показаних як вставка до рис. 6.2.

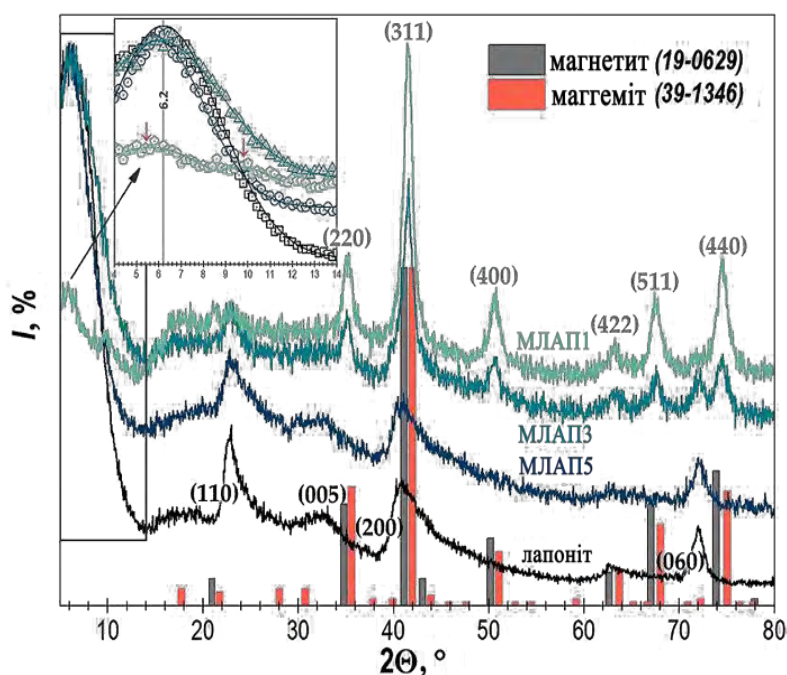


Рис. 6.2. Рентгенівські дифрактограми ($\text{Co } K_\alpha$) знизу вгору: лапоніту, наночастинок МЛАП – МЛАП5, МЛАП3, і МЛАП1

Окремі смектити можна диференціювати за їх піками вищого порядку [830]. Положення відбиття (060) змінюється залежно від складу октаедричного пласту [849]. Триоктаедричним смектитам притаманний (060) рефлекс при $1,52$ – $1,54$ Å, тоді як значення від $1,49$ до $1,51$ Å вказує на диоктаедричний смектит. Досліджувані зразки, що містять лапоніт, характеризуються d -відстанню $1,523$ Å

для рефлексу (006), що вказує на триоктаедричний смектит, як і очікувалося. Згідно зі структурним дослідженням [848], термін "лапоніт" описує не конкретний мінеральний тип гекторитоподібної композиції, а швидше суміш різних мінералів залежно від умов синтезу. Тому замість цього терміну було запропоновано використовувати визначення «синтетична суміш Mg-Li філосилікатів». Вважаємо за доцільніше тут продовжувати вживати вже усталену назву "лапоніт".

Зі збільшенням вмісту МНЧ інтенсивність піку (001) для МЛАП1 різко зменшується порівняно з іншими зразками модифікованого лапоніту. Зниження інтенсивності піку (001), спричинене втратою кристалографічного порядку, свідчить про повне розшарування тактоїдів глини на окремі лусочки. Цей ефект стає більш помітним лише тоді, коли концентрація магнетиту перевищує концентрацію лапоніту, як це можна бачити у випадку МЛАП1 із ваговим співвідношенням 2:1. Fe_3O_4 , як правило, дифракують рентгенівські промені ефективніше, ніж SiO_2 та MgO , основні компоненти лапоніту, завдяки більшій електронній густині атомів Fe. Це призводить до збільшення фонові інтенсивності та зменшення відносної інтенсивності піків лапоніту при збільшенні концентрації магнітної фази. Отже, результати РСА вказують, що включення МНЧ змінює структуру лапоніту.

Дифрактограми МЛАП3 та МЛАП1 також мають піки, пов'язані зі структурою магнетиту або маггеміту, на відміну від МЛАП5 з найменшим вмістом МНЧ. Відповідні кристалічні фази в перших двох зразках є, але вони відсутні в МЛАП5. Оскільки і магнетит, і маггеміт мають однакову кубічну структуру шпінелі та дуже близькі параметри решітки [850], ідентифікація цих фаз за дифрактограмами, виходячи з положення піків та їх відносної інтенсивності, утруднена і додатково ускладнюється розширенням піків [851]. Таким чином, фазовий склад та чистота магнітного компонента з'ясовані з дифрактограм (рис. 6.6) не остаточно, але на основі характерного чорного кольору синтезованих наночастинок МНЧ після модифікації лапоніту (рис. 6.2) та умов синтезу, можна припустити, що синтезовані МНЧ містять магнетит. Однак не можна повністю виключити наявність маггеміту, особливо при меншому вмісті залізовмісних

сполук у МНЧ. Хімічний та фазовий склад і середні діаметри кристалітів МНЧ, оцінені за допомогою рівняння Шеррера (6.1) по піку (220) при $35,1^\circ$, наведені в табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Фазовий склад лапоніту та МЛАП нанокompозитів

Зразок	Вміст лапоніту, %мас.	Вміст магнітної фази, %мас.	Фазовий склад	Середній діаметр магнітних наночастинок, нм
лапоніт	100,0	—	Лапоніт	—
МЛАП5	88,9	11,1	лапоніт+магнетит/(маггеміт)	—
МЛАП3	66,7	33,3	лапоніт+магнетит/(маггеміт)	10–11
МЛАП1	33,3	66,7	лапоніт+магнетит/(маггеміт)	10–11

Як видно з результатів, розмір кристалітів МНЧ у композитах не залежить від співвідношення компонентів. Інтеркалація наночастинок Fe_3O_4 у проміжки між шарами лапоніту виключається, оскільки їх розміри за даними РСА занадто великі, щоб вмістити їх між шарами глини.

Інфрачервону (ІЧ) спектроскопію використовували для аналізу наявних функціональних груп. Реєстрували ІЧ-спектр магнітних наночастинок з допомогою спектрометру IRAffinity-1S (Shimadzu, Японія) з використанням методики ослабленого повного відбиття (ATR) у спектральному діапазоні $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з розподільною здатністю 2 см^{-1} . Спектрометр був оснащений приставкою для вибірки ATR – GS10800-X Quest[®] ATR Diamond. ІЧ-спектри пропускання оригінального та модифікованого лапоніту реєстрували на спектрометрі Specord M80 (Carl Zeiss, Німеччина) в спектральному діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з кроком 4 см^{-1} і часом накопичення 1 с. Для ІЧ-вимірювань зразки лапоніту подрібнювали і пресували в диски з сухим KBr у ваговому співвідношенні 1:100. Для напівкількісного аналізу ІЧ-спектри пропускання перераховували у спектри поглинання і нормалізували до 0,1 при 1250 см^{-1} методом лінійної регресії.

Для аналізу поверхневих функціональних груп наночастинок та їх взаємодії також використовувалася ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є (рис. 6.3). У низькоенергетичній області ІЧ-спектру вихідного лапоніту основні характерні смуги спостерігаються при 541, 982 та 1106 см^{-1} (рис. 6.3).

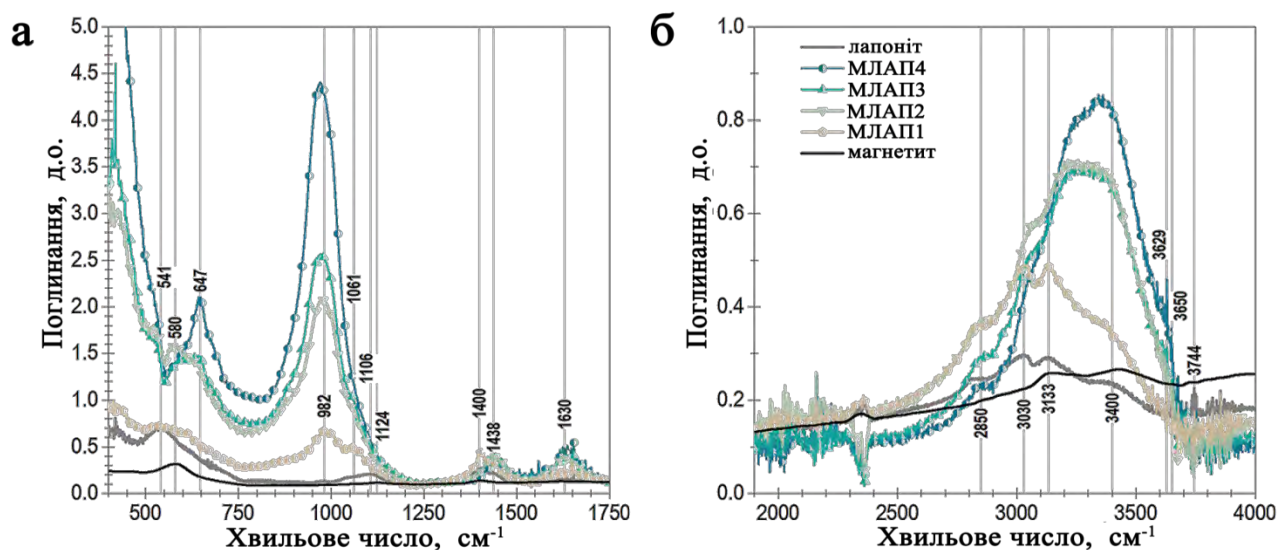


Рис. 6.3. ІЧ-спектри (поглинання) лапоніту, МЛАП1 – МЛАП4 та магнетиту в областях хвильових чисел 400–1750 см^{-1} (а), та 1900–4000 см^{-1} (б)

Смуги при 982 та 1106 см^{-1} у літературі присвоєні асиметричним валентним коливанням зв'язку Si–O в різних оточеннях у шаруватих силкатах [843, 852]. Смуга 541 см^{-1} в деяких роботах відноситься до Mg–O [853], в інших – до коливань зв'язків Si–O [843, 852].

Для магнетиту спостерігаються дві характеристичних смуги поглинання, які можуть бути віднесені до зв'язку Fe–O: смуга з центром при 580 см^{-1} , пов'язана з валентними коливаннями металу в тетраедричній координації, і смуга при 448 см^{-1} – в октаедричному оточенні [854–859]. Дифузну смугу поглинання поблизу 1124 см^{-1} можна віднести до асиметричних коливань зв'язку Fe–O (у групі Fe–OH).

В ІЧ-спектрах синтезованих композитів МЛАП спостерігаються ті ж характерні смуги, що і в спектрах вихідних лапоніту та магнетиту. Крім того, максимуми смуг піків, пов'язаних із Si–O, зміщуються з 982 см^{-1} для лапоніту до 981 см^{-1} для МЛАП1 і далі до 899 см^{-1} для МЛАП5, а також із збільшенням вмісту магнетиту в МЛАП зменшується співвідношення інтегральних інтенсивностей

I_{982}/I_{1061} . Це може свідчити про зміну структури внаслідок взаємодії з Fe_3O_4 . В результаті цієї взаємодії може бути змінено співвідношення Si–O-зв'язків на поверхні та в об'ємі, а також полярність поверхневих Si–O-зв'язків. Смуга, що спостерігається в ІЧ-спектрах композитів МЛАП при 647 см^{-1} , корелює із вмістом лапоніту в композиті і, ймовірно, відноситься до Mg–OH [860].

Поглинання в діапазоні $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ та при 1617 та 1400 см^{-1} пов'язані з поверхневими гідроксильними групами та валентними коливаннями O–H поглиненої води (рис. 6.3а). Зокрема, смуга низької інтенсивності при 3645 см^{-1} відповідає симетричним валентним коливанням гідроксильних груп ("вільних" або незв'язаних водневим зв'язком), тоді як широка смуга в області $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (з центром близько 3400 см^{-1}) відповідає гідроксильним групам, які в різному ступені зв'язані водневими зв'язками. Фізично абсорбована вода крім смуги близько 3650 см^{-1} має дві смуги на 3744 і 1617 см^{-1} , які відповідають асиметричним валентним та ножничним коливанням, тоді як площинні [861] маятникові коливання O–H спостерігаються на 1400 см^{-1} (рис. 6.3а).

Отже, в ІЧ-спектрах наночастинок МЛАП спостерігаються смуги поглинання, характерні як для магнетиту, так і для лапоніту. Таким чином, детальний аналіз ІЧ-спектрів підтвердив успішність синтезу наночастинок МЛАП.

Скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) було застосовано для аналізу морфології поверхні лапоніту до і після модифікації за допомогою польового емісійного скануючого електронного мікроскопа Quanta™ 3D FEG (FEI, США) з робочою напругою 30 кВ. Рис. 6.4 та 6.5 демонструють репрезентативні СЕМ-зображення вихідних наночастинок лапоніту та МЛАП, які різняться за вмістом магнетиту. Контролю складу МНЧ було досягнуто відповідним чином обраним пропорціям вмісту залізовмісних прекурсорів в процесі синтезу (табл. 6.1). Вміст магнетиту в наночастинках МЛАП наведено в таблиці. 6.2.

На СЕМ-зображеннях помітна шарувата конфігурація вихідного лапоніту (рис. 6.4 а, б), елементарна первинна частинка якого має анізотропну структуру (довжина близько 25 нм і товщина ~ 1 нм) зі схильністю утворювати стекові агрегати. Так, на рис. 6.4а спостерігаються первинні частинки розміром 20–30 нм,

агрегація яких відбувається у двох напрямках, внаслідок чого товщина шарів дещо збільшується.

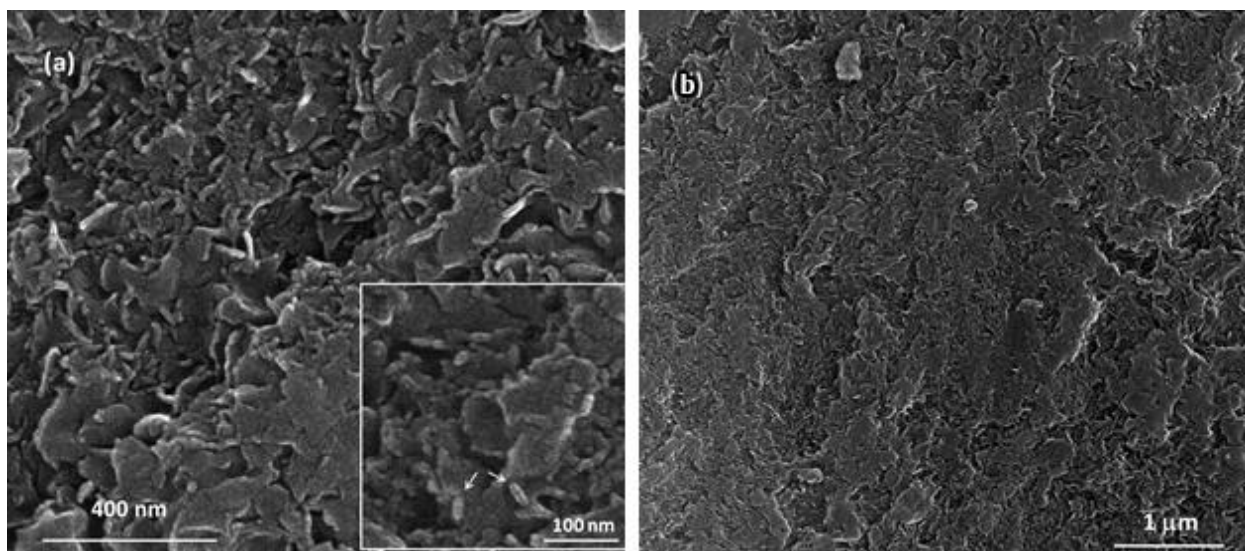


Рис. 6.4. СЕМ-зображення вихідного лапоніту (а, б)

На рис. 6.5 помітно, що шарувата структура лапоніту спостерігається також для наночастинок МЛАП з меншим вмістом магнетиту (рис. 6.5б,в). Однак у наночастинках МЛАП з вищою концентрацією магнетиту, 50,0 та 66,7 % (рис. 6.5г-е), можна чітко виділити МНЧ сферичної форми з вузьким розподілом за розмірами. Близьке розташування МНЧ на поверхні лапоніту завадило розрахувати середній розмір наночастинок магнетиту, їх розподіл за розмірами та дисперсність, однак видимий діаметр МНЧ, оцінений із зображень SEM, становить приблизно 10 нм, що добре збігається із середніми значеннями, розрахованими за даними РСА за допомогою рівняння Шеррера (6.1).

В результаті інтеркалації магнетиту в кристалічну решітку вихідного лапоніту структура композиційного матеріалу значно змінюється. На СЕМ-зображенні МЛАП з великою кількістю магнетиту (рис. 6.5 г, д, е) не спостерігаються шаруваті агрегати, характерні для початкового лапоніту, а замість них з'являються сферичні частинки розміром 5–10 нм, які можна віднести до сформованої структури магнетиту.

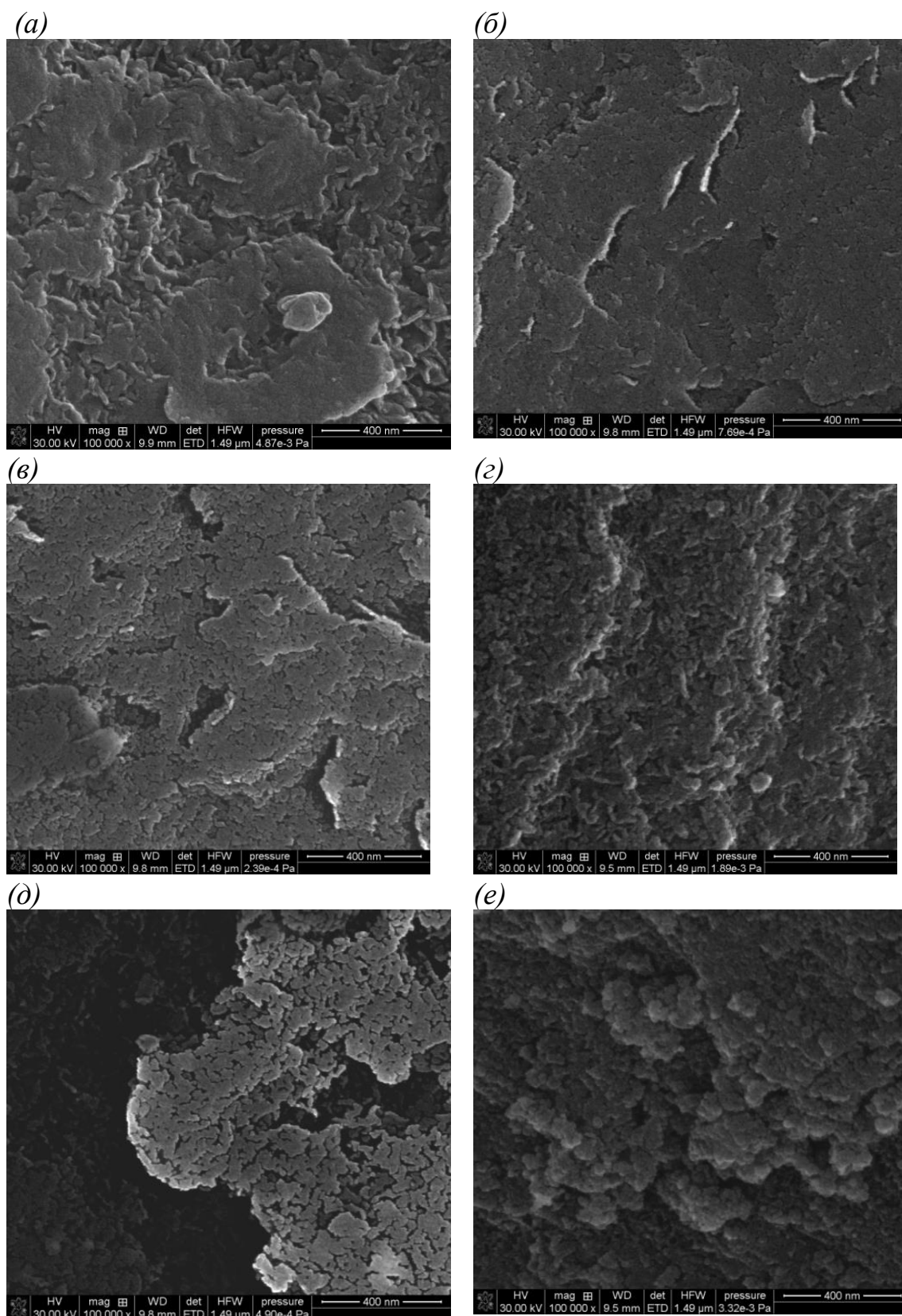


Рис. 6.5. СЕМ-зображення лапоніту (а) і МЛАП нанокompозитів з різним ваговим співвідношенням магнетит/лапоніт: МЛАП5, 1:8 (б); МЛАП4, 1:4 (в); МЛАП3, 1:2 (г); МЛАП2, 1:1 (д), і МЛАП1, 2:1 (е); масштаб – 400 нм

Структура синтезованого МЛАП досить однорідна, з вузьким розподілом частинок за розмірами. Оскільки використання лапоніту як субстрату для формування структури магнетиту, включаючи зародження та ріст кристалів, накладає просторові обмеження відстанню між шарами вихідного лапоніту, такі умови забезпечують отримання нанорозмірних частинок магнетиту.

Метод лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) використовували для визначення розподілу розмірів частинок за інтенсивністю світлорозсіювання і за масою та гідродинамічних діаметрів первинних часток та агрегатів модифікованого лапоніту у водних суспензіях. Вимірювання за стандартизованою методикою з використанням 2-кутового аналізатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd, Велика Британія) [212]. За 7 хвилин перед початком вимірювань водні суспензії МЛАП з масовою концентрацією 0,03 % обробляли з застосуванням ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т. Мультимодальний розподіл частинок за розмірами розгортався з підбором логнормальних функцій розподілу з застосуванням програмного забезпечення Origin(Pro) 2018 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, США); таким чином обчислювалися гідродинамічні розміри частинок для характеристикації зразків [835].

Первинні частинки, з яких складаються лапоніт та МЛАП, також можуть утворювати вторинні змішані агрегати діаметром 10–100 нм та агломерати під час їх синтезу з диспергуванням у рідині. Агрегати, в яких первинні частинки нещільно зчеплені між собою, можуть бути повторно редисперговані до первинних частинок та/або менших агрегатів за допомогою фізичної обробки. Рис. 6.6 демонструє розподіл розмірів наночастинок МЛАП з різним вмістом магнетиту після їх ультразвукового диспергування у водній суспензії. Озвучування проводили протягом 7 хв. за допомогою потужного ультразвукового диспергатора з зануреним резонатором.

Анізотропна форма основних структурних одиниць лапоніту підтверджується і характером розподілу гідродинамічних діаметрів його часток, дослідженого за допомогою ЛКС (рис. 6.6). У ЛКС аналіз коливань інтенсивності світла, розсіяного частинками, дає швидкість броунівського руху, з якої розмір частинок можна

розрахувати за допомогою рівняння Стокса-Ейнштейна-Сазерленда [863]. Завдяки дисковидній формі частинкам лапоніту притаманні одночасно два різні коефіцієнти дифузії [753]. Частинки, що рухаються широкою стороною проти розчинника, матимуть малі швидкості дифузії і характеризуватимуться більшим видимим діаметром, тоді як ті частинки, що рухаються тонким краєм проти розчинника, матимуть вищі швидкості дифузії, і як результат демонструватимуть менші значення ефективного гідродинамічного діаметру.

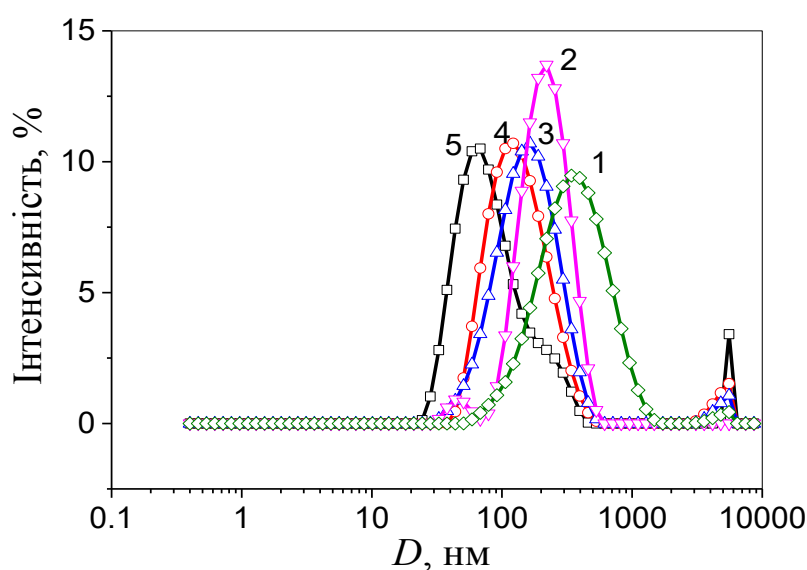


Рис. 6.6. Розподіли за розмірами частинок дисперсій МЛАП з різним ваговим співвідношенням магнетиту та лапоніту: МЛАП1, 2:1 (1); МЛАП2, 1:1 (2); МЛАП3, 1:2 (3); МЛАП4, 1:4 (4); and МЛАП5, 1:8 (5)

Ці характеристики магнітно модифікованих наночастинок лапоніту проявляються у вигляді розтягнутості лівого схилу піків логарифмічного розподілу за розмірами (рис. 6.6). Виняток становить розподіл розмірів для наночастинок МЛАП5 з розтягнутим правим плечем піків. Розподіл за розміром НЧ суспензій МЛАП у воді характеризується наявністю двох основних піків в областях 20–2000 нм та 3–7 мкм (рис. 6.6).

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра типу Фонера при кімнатній температурі. Опис вимірювального обладнання та спосіб вимірювання викладені в [836, 837]. В якості дослідних зразків використовували наноккомпозит МЛАП, розподілений з

об'ємною концентрацією $\sim 0,05$ в об'ємній парафіновій матриці для запобігання диполь-дипольної взаємодії. Для порівняння використовували матеріал з відомими значеннями питомої намагніченості насичення, σ_s : випробуваний зразок нікелю та наночастинок Fe_3O_4 (98 %) виробництва фірми "Nanostructured & Amorphous Materials Inc.", США. Похибка вимірювання σ_s щодо еталонного зразка не перевищувала 2,5 %. Розподіл за розмірами МЛАП в зразку було виявлено за методикою магнітної гранулометрії [838], яка базується на порівнянні експериментальної кривої намагніченості з функцією Ланжевена для заданих законів розподілу за розмірами частинок та їх магнітних параметрів, зокрема насичення, намагніченості матеріалу частинок, і товщини розмагніченого шару відповідно до кривої намагніченості (КН). Для аналізу КН використовували відоме рівняння (6.2) [839]:

$$\sigma(H) = \sigma_s^b \frac{\sum_{i=1}^k p_i(d)(d_i - 2a_0)^3 L\left(\frac{\rho\sigma_s^b H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (d_i - 2a_0)^3\right)}{\sum_{i=1}^k p_i(d)d_i^3}, \quad (6.2)$$

де $p(d) = \frac{1}{d\sigma_{\ln d}\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln d - M[\ln d])^2}{2\sigma_{\ln d}^2}\right\}$ d_i і n_i – діаметр і кількість магнітних частинок в

i -фракціях, відповідно, визначені з гістограми, a_0 – товщина немагнітного шару; L – функція Ланжевена: $L(\xi) \equiv \coth\xi - 1/\xi$, де $\xi = \mu_0 M_d H V_M / kT$.

Методика обчислення розміру частинок з допомогою магнітної гранулометрії заснована на узгодженні модельної кривої Ланжевена з експериментальною КН для відповідної системи феромагнітних частинок. В результаті цього аналізу отримують середній магнітний момент на частинку, і таким чином визначають середній розмір частинок. Пристосувавши параметри інтеграла за розподілом за розміром та функцією Ланжевена до точок даних кривої $\sigma(H)$, можна обчислити середній діаметр та середньоквадратичне відхилення розподілу за розміром [840].

Синтезований композит МЛАП та гідрогелі на основі полі(НІПАА), зшиті МЛАП, продемонстрували виражену магнітну чутливість. Дослідження магнітних властивостей показало, що композит МЛАП відноситься до м'яких магнітних

матеріалів з невеликою площею петлі гістерезису, величина коерцитивної сили H_c для МЛАП2 складає 37 Е, а питома намагніченість насичення σ_s дорівнює 33,2 Гс·см³/Г (рис. 6.7 а).

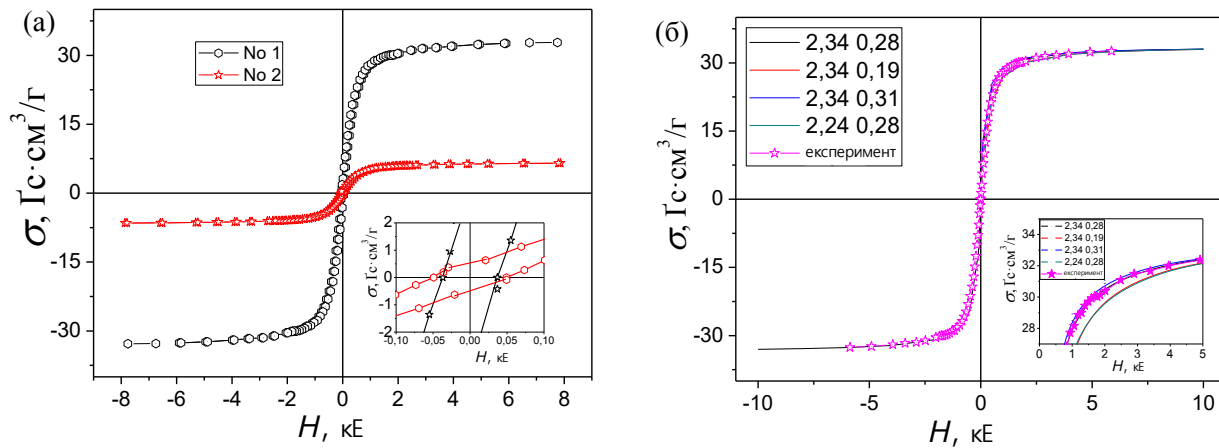


Рис. 6.7. (а) – Магнітні властивості нанокompозитів МЛАП2 (№1) та МЛАП4 (№2); (б) – підбір параметрів рівняння (6.2) до експериментальної кривої намагнічування

Ці характеристики дозволяють використовувати гідрогелі полі(НІПАА) зшиті МЛАП для цільової безконтактної доставки лікарських засобів при застосуванні слабких магнітних полів. Магніточутливість МЛАП корелює із загальним вмістом наночастинок магнетиту, причому ферофлюїдні властивості є найбільш вираженими для наночастинок МЛАП із вмістом магнетиту від 33,3 до 66,7 %. Середній розмір частинок магнетиту в композиті МЛАП, оцінений магнітною гранулометриєю та СЕМ, становив 10,9 нм. Діаметр наночастинок магнетиту, обчислений за рівнянням Шеррера (6.1) з даних РСА відповідає визначеному із СЕМ-зображень і становить приблизно 10 нм (табл. 6.2) незалежно від співвідношення компонентів в композиті. Питома намагніченість насичення σ_s зразків знайдена з залежності $\sigma(H)$ при $H \rightarrow \infty$. Її значення менше, ніж відповідні характеристики об'ємних кристалів [865], і типове для діапазону значень, характерних для нанорозмірних матеріалів.

У загальному випадку макроскопічна феро- або феримагнітна частинка має доменну структуру, процес її намагнічування відбувається переважно за рахунок зміщення доменних стінок, що призводить до низьких значень H_c . При зменшенні

розміру частинок реалізується однодомений стан, який характеризується максимумом H_c , оскільки обертання намагніченості здійснюється обертанням частинки. Для кожного феро- та феримагнетика існує критичний розмір, нижче якого його частинки стають однодоменими. Критичні розміри для переходу в однодомений стан d_{cr} при кімнатній температурі і відповідних значеннях H_c , експериментально визначені для феримагнітного Fe_3O_4 становлять ≥ 50 нм і $375 \div 440$ Е відповідно [866]. При зменшенні розміру частинок до величини, що відповідає межі суперпарамагнетизму d_{sup} , H_c раптово падає до нуля внаслідок критичного зростання впливу теплових флуктуацій. Частинка діаметру D за умови $d_{sup} < D < d_{cr}$ перебуває в блокованому феримагнітному стані, а за умови $d_f < D \leq d_{sup}$ (d_f це межа феримагнетизму) вона набуває стану суперпарамагнетизму. Ансамбль частинок у суперпарамагнітному стані має безгістерезисну криву зворотного намагнічування і, отже, нульові значення H_c і залишкового намагнічування M_r . Частинка з $D \leq d_f$ втрачає свої феромагнітні властивості.

Розподіл за розміром досліджуваних зразків НЧ МЛАП розрахований за рівнянням (6.2) з КН (рис. 6.7 а) представлено на рис. 6.8.

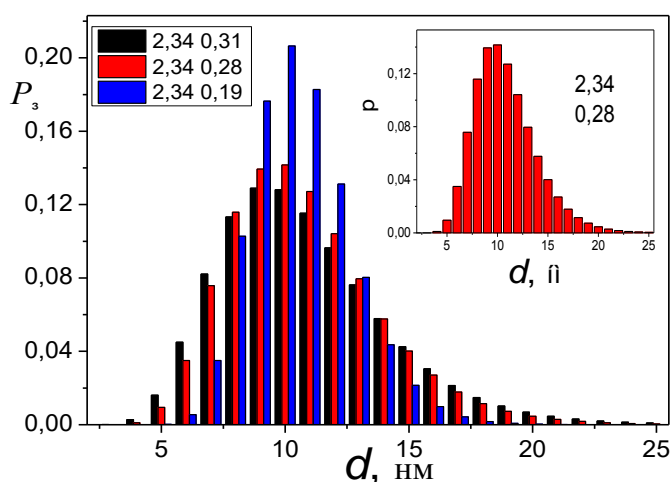


Рис. 6.8. Розподіл за розмірами синтезованих НЧ МЛАП2 виходячи з аналізу КН наведених на рис. 6.7

6.2.3. Синтез нанокompозитних гідрогелів (НКГ) з полі(НІПАА)/МЛАП

Синтез гідрогелів на основі МЛАП, фізично зшитих полі(НІПАА), проводили наступним чином. 0,5 г наночастинок лапоніту або МЛАП (табл. 6.1), та 1,0 г

полі(НІПАА) диспергували за допомогою ультразвукової ванни в 1,8 мл 4 % розчину аніонного пептизуючого агента – тетранатрійпірофосфату протягом 3 хв. Потім додавали компоненти окисно-відновлювальної системи: 0,75 мл 2 % персульфату амонію і 0,75 мл 1,5 % водного розчину *N,N,N',N'*-тетраметилетилендіаміну. Розчин продували Ar протягом 2–3 хв і заливали в проміжок 0,75 мм між двома скляними пластинами, розділеними розпірками-спейсерами. Синтезовані фізично зшиті полі(НІПАА)/лапоніт та полі(НІПАА)/МЛАП гідрогелі (рис. 6.1f) додатково промивали дистильованою водою для видалення залишків, що не прореагували. Схему і продукти синтезу гідрогелевих наноконкомпозитів наведено на рис. 6.9.

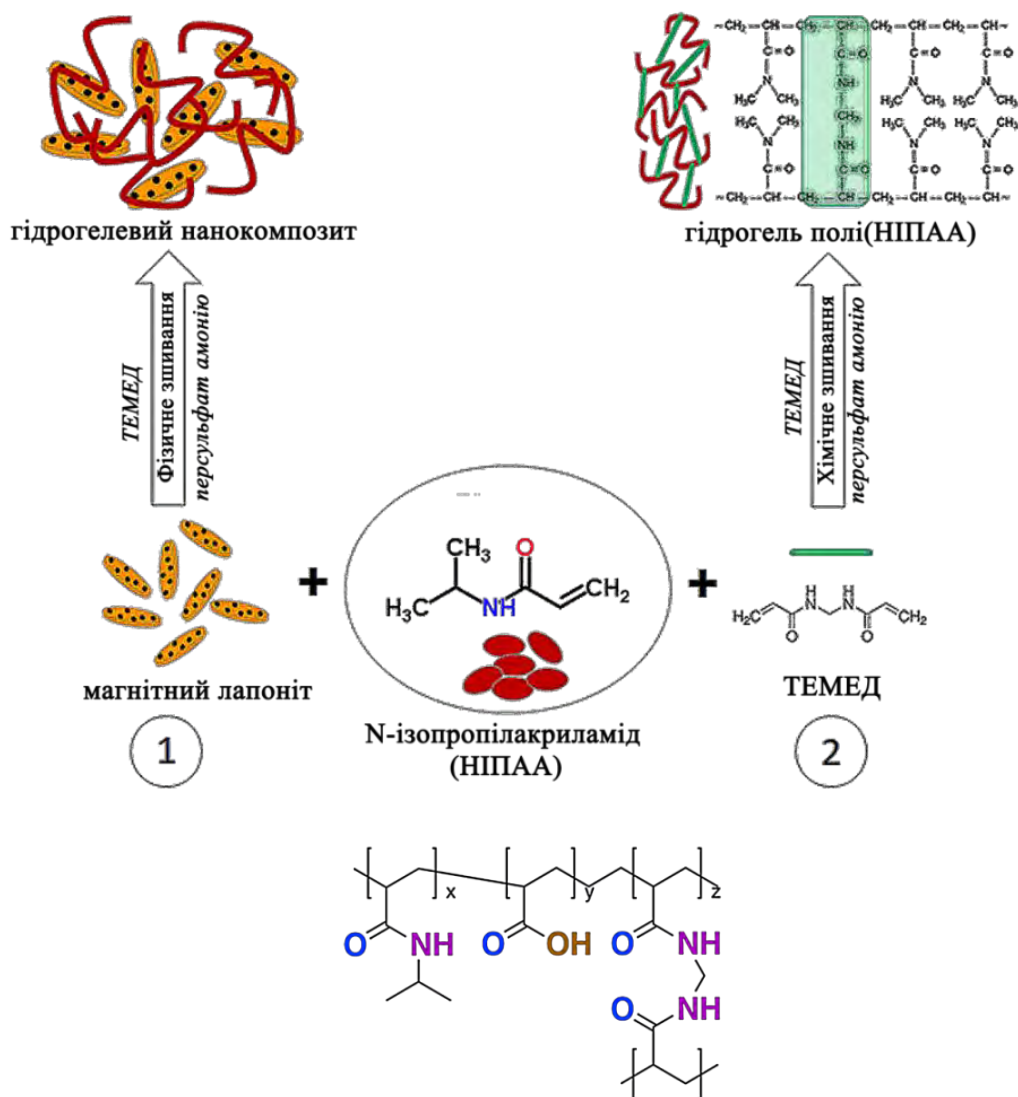


Рис. 6.9. Схема і продукти синтезу наноконкомпозитних гідрогелів і функціональні групи полі(НІПАА)

6.2.4. Структура та термічні властивості нанокомпозитних гідрогелів

В ІЧ-спектрі НІПАА гідрогелю, зшитого магнітним лапонітом (рис. 6.10), спостерігається такі смуги: 1559 см^{-1} , що відповідає деформаційним коливанням зв'язку N–H; 1628 см^{-1} , що відповідає карбонільній групі, а також два типові піки 1372 і 1391 см^{-1} , що відповідають коливанням СН групи $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Інтенсивна смуга в області 1000 см^{-1} , яку можна віднести до асиметричних коливань зв'язку Si–O у шаруватих силікатах, спостерігається як у спектрі вихідного лапоніту, так і в спектрах МЛАП та нанокомпозитних гідрогелей. Крім того в ІЧ-спектрі вихідного лапоніту є характерні смуги поглинання гідроксильних груп і адсорбованої води, а саме: пік при 3645 см^{-1} відповідає валентним коливанням поверхневих гідроксильних груп, широка смуга в області $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідає коливанням O–H у фізично адсорбованій воді та в гідроксильних групах, що утворюють зв'язки з молекулами води. Пік при $1628\text{--}1636\text{ см}^{-1}$ відповідає деформаційним коливанням адсорбованої води. Ця смуга також наявна в ІЧ-спектрі НІПАА гідрогелю, зшитого магнітним лапонітом.

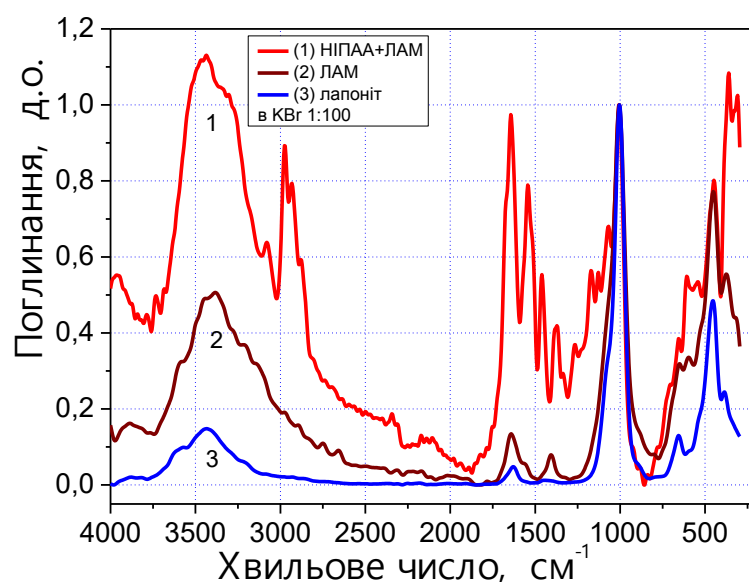


Рис. 6.10. ІЧ-спектри зразків зшитого МЛАП з полі(НІПАА) ГНК (1), МЛАП (2), та лапоніту (3), нормалізовані відносно смуги 1008 см^{-1}

Термічні властивості (ТГ, ДТГ та ДСК) висушеного гідрогелю, наповненого магнітним лапонітом, вивчали при нагріванні зразків в атмосфері гелію (рис. 6.11).

Термічний аналіз здійснювався з використанням методу *диференціальної скануючої калориметрії* (ДСК) за допомогою обладнання STA 449 Jupiter F1 (Netzsch, Німеччина) для дослідження систем на основі полі(НПАА). Зразок (14,5~16 мг) поміщали в тигель і нагрівали зі швидкістю 10 °С/хв під потоком повітря 50 мл/хв. Для досліджень термічного розкладання сухих гідрогелів дослідження ДСК проводили в інтервалі температур 30–950 °С з корундовими тиглями, а для вивчення фазових переходів води в набухлих НКГ було проведено ДСК в температурному діапазоні від –50 to +60 °С, який охоплює два піддіапазона: (I) у діапазоні температури замерзання T_z та плавлення T_n води, (II) T_{fp1} , що відповідає фазовому переходу під час набухання/колапсування близько 32–36 °С. Для порівняння використовували порожній тигель (корундовий або алюмінієвий). Температуру фазових переходів НКГ визначали як температуру, при якій перша похідна дорівнює 0.

У разі термічного розкладання висушених гідрогелів втрати ваги є результатами процесу десорбції фізично адсорбованої води та дегідроксилювання в діапазоні температур до 720 °С та видалення карбонатів при більш високих температурах. Згідно з літературними даними [867–869] термічний розпад органічних молекул дуже складний і відбувається в кілька основних стадій. Перший етап включає фізико-хімічні перетворення (дегідратація, плавлення, зміна конформації молекул, початкова дефрагментація тощо) і відбувається при низькій температурі. Процеси дефрагментації та часткового окислення атомів Н превалюють переважно в інтервалі температур до 400 °С. В діапазоні понад 500 °С піки на кривих ДТГ та ДСК пояснюються процесами термоокисдації атомів Н і N, та піролізу з утворенням твердого залишку вуглецю та летких продуктів.

Згідно ІЧ-спектрів викидів летких продуктів (рис. 6.11б) склад газової суміші в основному містить CO₂ (660 см⁻¹ деформаційні O=C=O, 2283 см⁻¹, 2343 см⁻¹ валентні C=O), H₂O (3280 см⁻¹, 1660 см⁻¹), нітрили (2250 см⁻¹ валентні C≡N, 2950 см⁻¹ валентні C–N), що відповідає літературним даним [870, 871].

Низькотемпературні втрати маси з 30 °С до 150 °С гідрогелями обумовлені втратами фізично адсорбованої води. Основна втрата ваги була виявлена на стадії

деградації полімеру (300–450 °C). Ця стадія розкладання молекул полімеру була підтверджена збільшенням піків води та діоксиду вуглецю в ІЧ-спектрах (рис. 6.11б) продуктів термічної деградації аналізованих зразків.

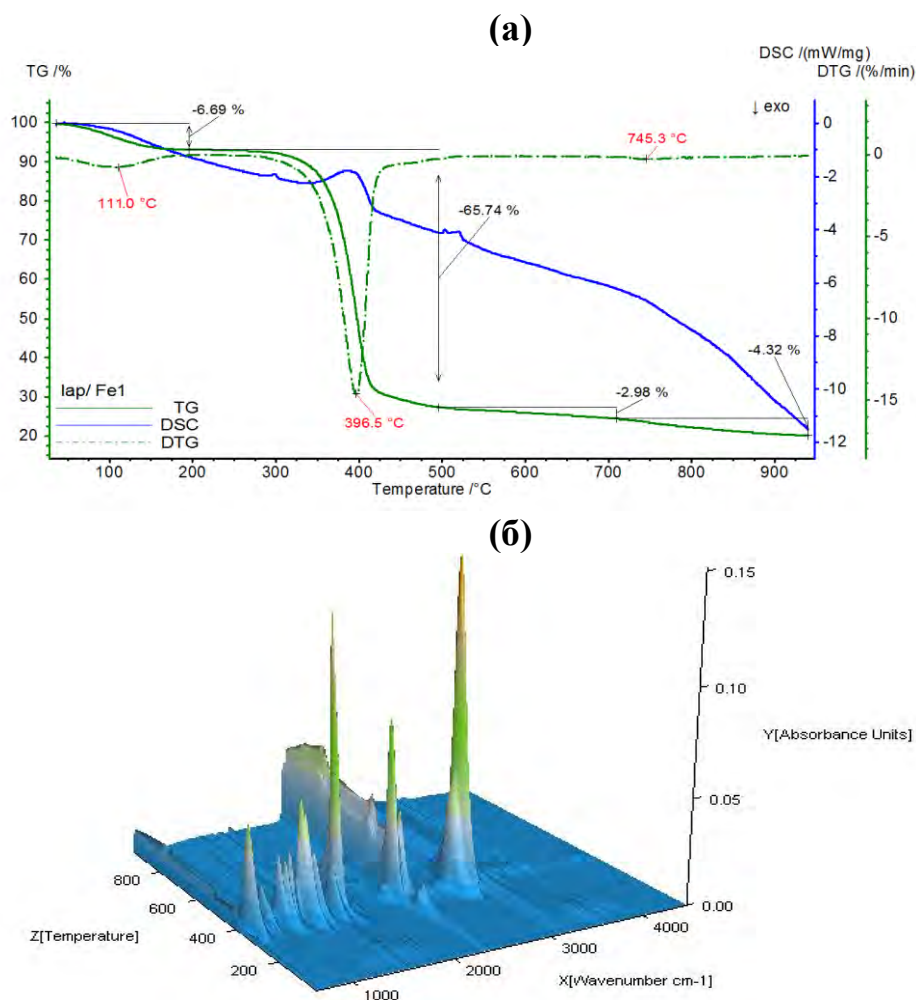


Рис. 6.11. Криві (а) ДТГ, ТГ та ДСК та (б) 3d-представлення результатів досліджень FTIR-ТГ продуктів термічної деструкції в атмосфері гелію для висушеного ГНК, наповненого МЛАП

6.2.5. Термочутливість НКГ: вплив температури на набухання гідрогелів полі(НІПАА)

Як відомо, гідрогелі характеризуються здатністю зв'язувати у своїй структурі значну кількість води, іноді до 98% [872]. Набухання гідрогелів – це їх ключова особливість, і саме вона є однією з найважливіших властивостей, що визначають застосування гідрогелю [873]. Основні функціональні властивості гідрогелевих

систем пов'язані як із здатністю утримувати або випускати воду з розчиненими активними речовинами, так і з властивостями самої зв'язаної води [874], які можуть значно відрізнятися від властивостей об'ємної води і впливати на дифузію розчинених активних речовин.

Для дослідження температурно-індукованого об'ємного фазового переходу (ОФП) синтезованих НКГ, зокрема визначення температурних параметрів цього фазового переходу, відомих також як низька критична температура розчину (НКТР) використовували ваговий метод та ДСК.

Рівноважний ступінь набухання, Q , НКГ (в грамах абсорбованого сольвенту на грам ксерогелю) досліджувався гравіметричним методом з зануренням зразків у дистильовану воду і розраховувався за формулою:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (6.3)$$

де m – маса набухлого зразка в рівноважному стані після 24 годин набухання, г;

m_0 – маса ксерогелю, г.

Зразки зважували з точністю $\pm 10^{-4}$ г за допомогою аналітичних ваг “AXIS” (Польща). Наводяться усереднені результати трьох паралельних вимірювань.

Для визначення температури фазового переходу експериментальні дані щодо набухання гідрогелю піддавали регресійному аналізу за допомогою Origin (Pro) 2018 відповідно сигмоїдальній функції:

$$Q = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + 10^{(C_0 - T)p}} \quad (6.4)$$

де A_1 і A_2 – нижня і верхня асимптоти, г/г;

C_0 – центр або точка перегину [$^{\circ}\text{C}$];

p – нахил лінії г/(г \times К)];

T – температура, $^{\circ}\text{C}$.

Температуру фазового переходу визначали як точку перегину C_0 . Температуру фазового переходу і кооперація фазового переходу також визначалися як температура на максимумі (T при Q'_{max}) і максимальна висота для першої похідної пристосованої сигмовидної функції відповідно до рівняння:

$$Q'_{max} = \frac{A_2 - A_1}{4} p \quad (6.5)$$

Сорбція води гідрогелями, відома як набухання, головним чином залежить від типу та концентрації гідрофільних та гідрофобних функціональних груп у полімерних ланцюгах та ступеня їх зшивання. Молекули води насамперед утворюють водневі зв'язки з гідрофільними ділянками полімерних ланцюгів. Таку воду класифікують як первинно зв'язану. Молекули первинно зв'язаної води утворюють домени, а зв'язуючись з активними гідрофільними центрами в структурі гідрогелю, ще збільшують гідрофільність системи, надаючи проникати в гідрогель додатковим кількостям води. За умови, коли всі гідрофільні функціональні групи структурної мережі полімеру наситяться водневими зв'язками, наступні молекули води у взаємодії з зв'язаною водою та полімерними ланцюгами утворюють міжфазний шар, який класифікують як вторинно зв'язану, або міжплощинну воду. Рівноважний ступінь набухання обумовлений властивостями гідрогелевої системи визначається балансом між двома протилежними силами. Осмотичний тиск спонукає до поглинання вільної (об'ємної) води і створює тенденцію до розширення гідрогелевої структурної мережі. Еластичність полімеру стискає структурну мережу гелю і стримує подальше її розширення.

Серед полімерів полі(НПАА) характеризуються оптимальним гідрофільно-ліпофільним балансом завдяки наявності гідрофільних амідних груп та гідрофобних ізопропілових фрагментів у бічних ланцюгах макромолекули (рис. 6.9).

Завдяки хімічній структурі мономеру гелі на основі полі(НПАА) характеризуються фазовим переходом із зміною об'єму (ОФП) приблизно 32 °С [718, 875, 876]. Нижче НКТР енергія утворення водневих зв'язків між молекулами води та гідрофільними групами зшитого полімеру перевищує несприятливу вільну енергію впливу гідрофобних груп, і це призводить до набухання гідрогелю. Зі збільшенням температури водневі зв'язки порушуються, тоді як гідрофобні взаємодії посилюються [686, 877]. Це призводить до виключення води зі структури гідрогелю та її руйнування через зміну конформації полімеру від клубка до

глобули. Цей фазовий перехід є оборотним і може регулюватися шляхом варіювання складу НКГ. Застосування лапоніту для зшивання полі(НІПАА) призводить до значних структурних змін у порівнянні з хімічно зшитими гідрогелями, які можуть впливати на НКТР.

Як видно з кривих, наведених на рис. 6.12, найбільший об'єм поглинутої води при кімнатній температурі характерний для зразків гідрогелів з магнітним лапонітом. Загалом, на ступінь набухання впливає баланс між гідрофільністю та гідрофобністю кополімерних ланок та щільністю зшивання структури.

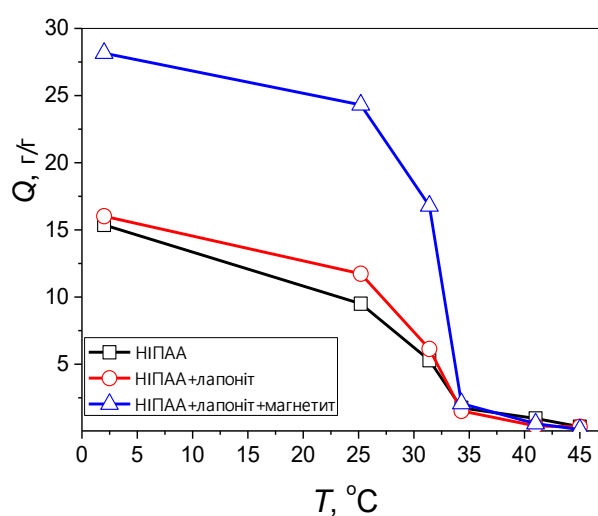


Рис. 6.12. Температурна залежність ступеню набухання гідрогелів полі(НІПАА) хімічно зшитих (крива 1), зшитих лапонітом (крива 2), зшитих магнітним лапонітом (крива 3)

Через відносно низьку щільність зшивання гібридні гідрогелі полі(НІПАА) з магнітним лапонітом демонструють високу здатність до набухання, досягаючи відношення набухання $Q \sim 28,2$, і зберігаючи при цьому відносно хороші механічні властивості. Ступінь набухання для зразків з магнітним лапонітом майже в два рази вище, ніж для хімічно зшитого полі(НІПАА), на відміну від модифікації гідрогелю полі(НІПАА) вихідним (немагнітним) лапонітом, яка незначною мірою впливає на ступінь набухання. Рівноважний ступінь набухання всіх зразків при температурах вище фазового переходу зменшується до 0,13 – 0,42 (або 13 – 42 %).

Ступінь набухання полі(НІПАА) гідрогелів, фізично зшитих МЛАП, вивчали в інтервалі температур від 5 до 50 °С (рис. 6.13а). Як видно з температурної залежності набухання, відношення магнетиту до лапоніту суттєво впливає на рівноважний ступінь набухання при температурах нижче НКТР (від 5 до 29 °С). Зокрема, гідрогель з включеним немодифікованим лапонітом містить 91,6 % води, тоді як гідрогелі, зшиті з наночастинками МЛАП, характеризуються збільшенням вмісту води на 2–5%. Це вказує на важливу роль фізико-хімічних властивостей (поверхневі функціональні групи та розмір наночастинок і площа поверхні) наночастинок лапоніту у зшиванні та структуруванні полімерних макромолекул. У той же час для всіх синтезованих нанокompозитних гідрогелів спостерігається чіткий перехід з набухлого гідратованого стану в сколапсований зневоднений при 29–31 °С (рис. 6.13б).

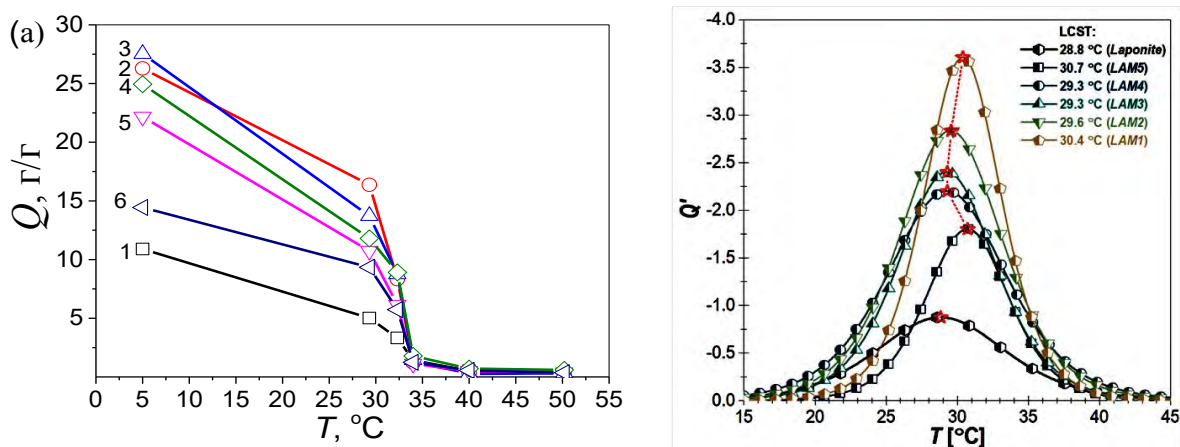


Рис. 6.13. Температурна залежність ступеня набухання (а) та першої похідної встановленої температурної залежності ступеня набухання (б) термочутливих ГНК полі(НІПАА) з НЧ лапоніту і МЛАП при різних вагових співвідношеннях магнетит/лапоніт (табл. 6.1) у дистильованій воді (рН 5,7). Експериментальні дані (символи) апроксимовані сигмоїдальною функцією (рівняння 6.3, суцільна лінія) (а); значення НКТР наведені у верхньому правому куті (б).

В процесі температурного фазового переходу НКГ втрачають близько 87–94 % свого об'єму. Зміна співвідношення магнетит/лапоніт змінює НКТР на 2–7 %, хоча залежність є немонотонною. Досліджений фазовий перехід добре

узгоджується з раніше опублікованими даними про гідрогелі на основі полі(НІПАА) [690, 875, 876]. Термочутливі гідрогелі демонструють поступовий оборотний ОФП при НКТР внаслідок кооперативної гідратації/дегідратації [878]. Для всіх синтезованих НКГ, представлених на рис. 6.13а, характерна поступова зміна об'єму, що може свідчити про стохастичність гідратації та/або її слабку кооперативність. Однак, виходячи з максимальних значень першої похідної ступеня набухання від температури, Q'_{\max} , розрахованих за рівнянням (6.3), швидкість ОФП наростає у ряду:

$$\text{лапоніт} < \text{МЛАП5} < \text{МЛАП4} < \text{МЛАП3} < \text{МЛАП2} < \text{МЛАП1}.$$

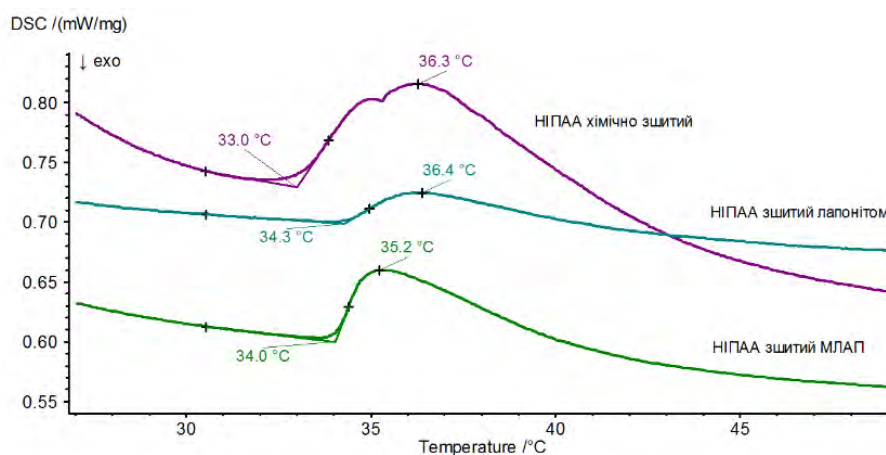
Різкість піку переходу, Q'_{\max} , відповідає ступеню кооперативності фазового переходу. Якщо дегідратація і колапс полімеру відбуваються у вузькій температурній області, перехід вважається дуже кооперативним [879]. Таким чином, збільшення вмісту магнетиту збільшує кооперативність дегідратації. Причина цього може полягати у збільшенні теплопровідності нанокompatитів.

Отже, для гідрогелю, фізично зшитого МЛАП, ступінь набухання вищій (рис. 6.12) порівняно з хімічно зшитим гідрогелем. Всі зшиті МЛАП гідрогелі демонструють фазовий перехід між набухлим та зколапсованим станами в діапазоні 32–36 °С (рис. 6.13). Для гідрогелів, фізично зшитих МЛАП та лапонітом, температура фазового переходу зміщується у бік більш високих температур порівняно з хімічно зшитими гідрогелями (рис. 6.13а).

Додаткову детальну інформацію про термічно обумовлений колапс НКГ може дати аналіз ДСК, який використовували для дослідження температурно-індукованого об'ємного фазового переходу (ОФП), зокрема визначення температурних параметрів цього фазового переходу, відомих також як низька критична температура розчину (НКТР). По суті, фазовий перехід термочутливого гідрогелю, що відбувається зі зміною температури навколишнього середовища, є процесом поділу фаз; тому він супроводжується особливою критичною теплотою фазового переходу при НКТР [875, 877, 880]. Рис. 6.14 демонструє термограми ДСК гідрогелів полі(НІПАА): хімічно зшитих, наповнених вихідним та магнітним лапонітом. Порівняно з хімічно зшитим гелем полі(НІПАА) для НКГ полі(НІПАА),

модифікованих лапонітом та магнітним лапонітом, НКТР фазового переходу зміщується в бік вищих температур. Максимальний зсув фазового переходу спостерігається для НКГ з вихідним лапонітом, (початок спостерігається при 34,2 °С) на відміну від хімічно зшитого гідрогелю полі(НІПАА), для якого настання фазового переходу спостерігається при температурі 31,8 °С, яка відповідає літературним даним [880].

(a)



(б)

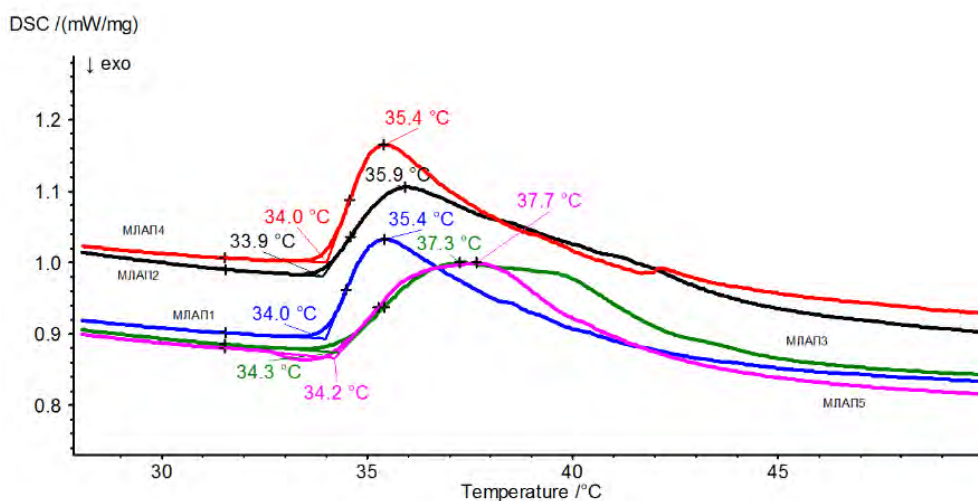


Рис. 6.14. ДСК термограми полі(НІПАА) гідрогелів в діапазоні фазового переходу між набухлим та зколапсованим станами: хімічно зшитий (а) ; зшитий лапонітом (а); зшитий МЛАП (а,б): (б) ДСК термограми в області ОФП НКГ полі(НІПАА) з НКНЧ МЛАП з різним масовим співвідношенням магнетит/лапоніт

Фазовий перехід ГНК з магнітним лапонітом починається при 34,0 °С. НКГ з вихідним або магнітно модифікованим лапонітом, мають НКТР близько 36,4 та 35,2 °С відповідно (рис. 6.14). НКТР вихідного гелю полі(НПАА) становить близько 34,7 °С (рис. 6.14 *a*), тобто для ГНК з магнітним лапонітом спостерігається незначний зсув у бік більш високих температур. Крива ДСК для НКГ з немодифікованим лапонітом (без магнетиту), показана на рис. 6.14 *a* дозволяє зробити висновок про вплив лапоніту як зшиваючого агента на структуру та температурно-чутливі властивості гідрогелів полі(НПАА): у присутності лапоніту НКТР дещо зміщується до більш високих температур порівняно з хімічно зшитим гідрогелем полі(НПАА).

На рис. 6.14б представлено результати ДСК досліджень серії синтезованих НКГ, які підтверджують, що температура початку фазового переходу ГНК з магнітним лапонітом, зміщується в бік вищих температур порівняно з хімічно зшитим гелем полі(НПАА) [863, 876], проте зміна співвідношення магнетит/лапоніт не спричиняє скільки-небудь пропорційної зміни НКТР: 33,1 °С для НКГ з МЛАП1 і 33,4 °С для НКГ з МЛАП5.

Індукований температурою ОФП термочутливих гідрогелів призводить до процесу поділу фаз, тому супроводжується зміною питомої теплоємності гідрогелю в області його ОФП. ДСК – це методика, яка дозволяє безпосередньо визначати зміни ентальпії та теплоємності системи в одному експерименті [879]. ОФП гідрогелевих систем характеризується єдиним ендотермічним піком з НКТР максимумом близько 36 °С (рис. 6.14б). Асиметрія піку вказує на те, що існує більше одного калориметричного домену, що відповідає багатоступеневому фазовому переходу. При нижчих температурах може відбуватися дегідратація гідрофобних ізопропілових груп після дегідратації гідрофільних амідних груп та наночастинок лапоніту. Пік на термограмі може бути охарактеризований піковою температурою, і температурами початку і кінця фазового переходу. Пікова температура сильно залежить від властивостей зразка, підготовки зразка та швидкості нагрівання, що робить це значення ненадійним для порівняння. Враховуючи, що температура початку фазового переходу залишається незмінною,

тоді як пікова температура зміщується, надалі зразки порівнюються за температурами початку ОФП.

Площа під кривими пропорційна ентальпії фазового переходу $\Delta H_{ОФП}$, тоді як зсув базової лінії демонструє зміну теплоємності $\Delta C_{ОФП}$. При найбільшому вмісті магнетиту (зразок полі(НПАА)/МЛАП1) спостерігався найменший тепловий ефект 620 мДж/(г×К), тоді як найбільший тепловий ефект 900 мДж/(г×К) спостерігався для зразка (полі(НПАА)/МЛАП5) з найменшим вмістом магнетиту, до речі такий тепловий ефект непогано узгоджується з літературними даними [877] щодо ентальпії переходу хімічно зшитого гелю полі(НПАА) 850 мДж/(г×К). Таким чином, термореактивні властивості фізично зшитих гідрогелів на основі полі(НПАА) подібні до властивостей хімічно зшитих (наприклад, з використанням N,N'-метиленбісакриламід) гідрогелів [690, 718, 875, 876]. Призначення ж МЛАП у складі ГНК полягає у покращенні не термочутливих, а механічних властивостей гідрогелів, а головне – у тому, щоб зробити їх магнітно чутливими.

6.2.6. Адсорбція та вивільнення фторурацилу з НЧ МЛАП і НКГ полі(НПАА)/МЛАП

Фторурацил (5-FU; EBWE Pharma GmbH Nfg, Австрія) був використаний як зразок протиракового препарату. Як розчинник використовували дистильовану воду. Для креслення та відображення хімічних структур та для моделювання використовували MarvinSketch (версія 17.4.3.0, 2017; ChemAxon) [842]. Для пояснення даних сорбції та вивільнення використовували змодельовані властивості 5-FU, такі як рKa, розподіл чистого заряду та інші основні характеристики.

Фторурацил, що продається під торговою маркою Adrucil®, використовується для лікування різних видів раку. За допомогою внутрішньовенних ін'єкцій його вводять для лікування раку товстої кишки, стравоходу, шлунку, підшлункової залози, молочної залози та шийки матки [883]. Фторурацил системно призначається для лікування раку молочної залози, колоректального, стравохідного, шлункового, підшлункового залози та шкіри (насамперед шкіри голови та шиї). Він також застосовувався місцево для лікування

актинічних кератозів та хвороби Боуена [884]. Таким чином, враховуючи широкий спектр застосування 5-FU в терапії раку, його й було обрано як модель протиракового препарату.

Результати дослідження адсорбції вказують, що наночастинки МЛАП здатні селективно адсорбувати 5-FU насамперед завдяки високій сорбційній здатності лапоніту. Це підтверджується тим, що зі збільшенням вмісту лапоніту в композитах їх сорбційна здатність до фторурацилу лінійно збільшується приблизно в 3,5 рази: з 2,4 мг/г для МЛАП1 до 8,5 мг/г для МЛАП5. У той же час наночастинки магнетиту за відсутності лапоніту практично не адсорбують 5-FU. За хімічною структурою 5-FU (рис. 6.15а) та його фізичними властивостями (значення pK_a , основна форма (де)протонованої молекули, та розподіл чистого заряду) молекула 5-FU при pH 5,7 майже нейтральна (нетто-заряд $-0,03$). Виходячи із значення pK_{a1} за рівнянням Хендерсона–Хассельбальха відносна частка моноаніону становить лише 3,85 % – приблизно один моноаніон на 25 нейтральних молекул. Отже, адсорбція 5-FU найімовірніше відбувається за рахунок а) утворення водневих зв'язків між електронегативними атомами кисню кетогруп і поверхневими гідроксильними групами лапоніту та б) електростатичних взаємодій між сильно електронегативними атомами кисню та позитивно зарядженими краями ламел лапоніту. Модифікування лапоніту зменшує доступність гідроксильних груп внаслідок утворення МНЧ на поверхні лапоніту, що скорочує сорбційну здатність наночастинок МЛАП [863].

Кінетика вивільнення фторурацилу, адсорбованого на магнетиті та наночастинках МЛАП, показана на рис. 6.15б. На відміну від чистого магнетиту, який негайно вивільняє весь сорбований на його поверхні препарат, наночастинки МЛАП здатні до вивільнення, пролонгованого на декілька годин. У той же час при збільшенні вмісту лапоніту кількість вивільненого препарату зменшується. Ця залежність протилежна сорбції, і вказує, що лапоніт сильно зв'язує молекули 5-FU. Таким чином, використовуючи оптимальне відношення магнетиту до лапоніту, можна розробити систему з максимальною сорбційною та дифузійною здатністю. Дифузія 5-FU з термочутливих гідрогелів полі(НІПАА)/МЛАП характеризується

додатковими властивостями, зокрема, індукованим температурою (рис. 6.16) вивільненням вбудованого протипухлинного препарату [863]. При температурах вище фазового переходу гідрогелю (наприклад, 45 °С) кількість виділеного фторурацилу в 1,5–2 рази більше, ніж при кімнатній температурі (18 °С), що створює передумови для використання зазначеного термочутливого гідрогелю як носія для гіпертермії. Безконтактне нагрівання термореактивного ГНК до температур близько 40–45 °С, необхідне для магнітної гіпертермії та викликаного вивільнення лікарського засобу [835], можна здійснити з допомогою змінного магнітного поля (завдяки коливанню вбудованих наночастинок МЛАП) або лазерним опроміненням.

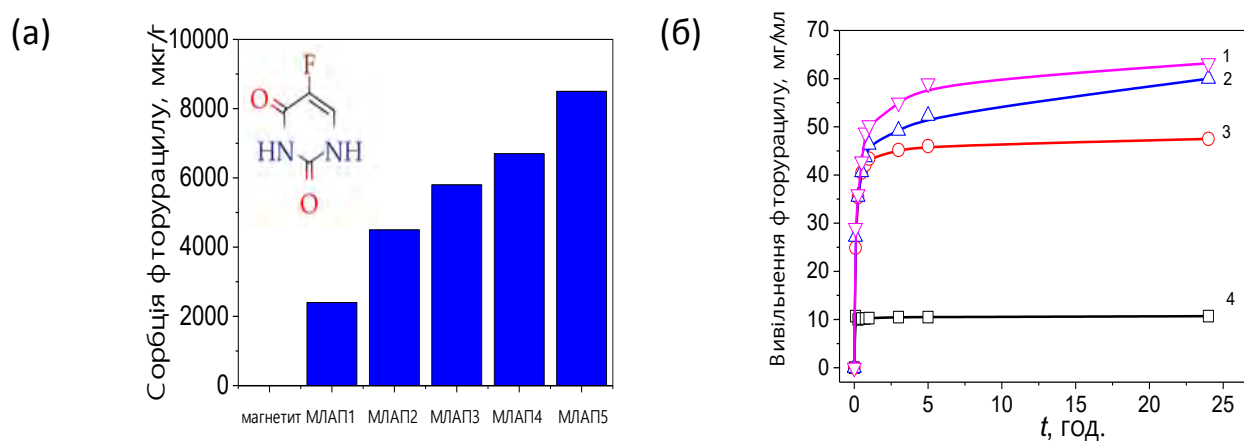


Рис. 6.15. Сорбція (а) та кінетика (б) вивільнення фторурацилу магнетитом та нанокompозитами МЛАП з різними масовими співвідношеннями магнетиту та лапоніту: МЛАП2, 1:1; МЛАП3, 1:2; та МЛАП4, 1:4. Вставка – структурна формула фторурацилу

Кінетика вивільнення, R , 5-FU з наночастинок МЛАП може бути апроксимована одним із наступних двох рівнянь:

$$R = R_{max} \frac{t^n}{k^n + t^n} \quad (6.6)$$

$$R = R_{max} + R_1 e^{-t/k_1} + R_2 e^{-t/k_2} + R_3 e^{-t/k_3} \quad (6.7)$$

де вивільнення 5-FU з ГНК полі(НІПАА)/МЛАП може бути апроксимоване за допомогою наступного рівняння:

$$R = R_{max}(1 - e^{-at}) \quad (6.8)$$

де R_{max} – рівноважна кількість вивільненого препарату;

$k, n, R_1, R_2, R_3, k_1, k_2, k_3, a$ – параметри підгонки.

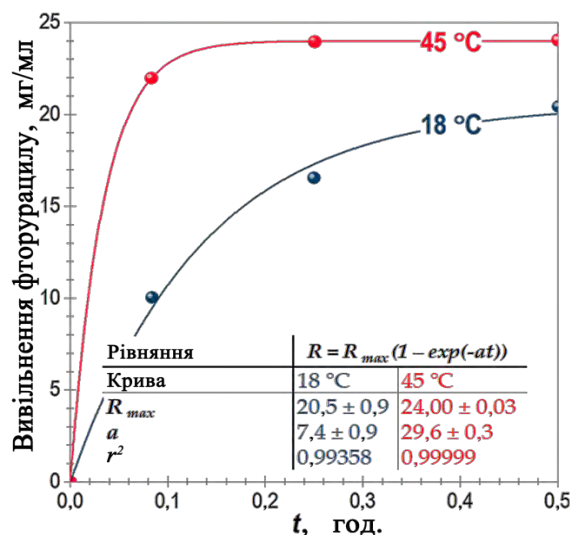


Рис. 6.16. Кінетика вивільнення фторурацилу з нанокompозиту полі(НПАА)/МЛАПІ при температурах 18 і 45 °С. Експериментальні дані, представлені символами, підставлені в експоненційне рівняння (6.7), а результати моделювання наведені у вставній таблиці.

Різниця в емпіричних рівняннях, використаних для наближення експериментальних даних, свідчить про те, що механізм вивільнення 5-FU змінюється при включенні наночастинок МЛАП у НКГ. Одна з причин може бути пов'язана з наявністю пептизуючого агента, який використовується під час синтезу гідрогелю, який поглинається на позитивних краях глинистих частинок, що спричиняє зворотний заряд. Це може призвести до зниження сорбційної здатності НКГ порівняно з окремими компонентами та може вплинути на дифузійні властивості 5-FU [863]. Детальний механізм сорбції та вивільнення лікарських засобів буде предметом подальших досліджень.

Таким чином, в роботі, наведеній в даному підрозділі було здійснено синтез неорганічних нанокompозитів магнетит/лапоніт (МЛАП) з різним співвідношенням компонентів та НПАА гідрогелів, фізично зшитих синтезованими МЛАП. Було досліджено їх структуру, термочутливі та магнітні

властивості та сорбційно-дифузійні властивості для оцінки їх потенційного використання в біомедичній області. Поєднання магнітних властивостей та здатності контролювати температуру фазового переходу шляхом зміни гідрогелевої структури дозволяє припустити, що синтезовані гідрогелі потенційно можуть використовуватися як магнітно-керована платформа для цільової доставки та вивільнення лікарського засобу, для моделювання чого було досліджено вплив складу та структури гідрогелю на його термореактивну властивість, сорбційну здатність, та вивільнення модельного протиракового препарату 5-фторурацилу. Виявлені взаємозв'язки «синтез–структура–властивості» композитів можуть використовуватися для керованого покращення властивостей через етап синтезу нанокompозитних матеріалів. Показано, що вплив складу та структури синтезованих МЛАП композитів та НППАА гідрогелю на їх основі на сорбцію та вивільнення модельного протиракового препарату – 5-фторурацилу (5-FU) проявляється за різними механізмами. Наночастинки МЛАП здатні адсорбувати 5-FU, насамперед завдяки високій сорбційній здатності лапоніту: зі збільшенням вмісту лапоніту в композитах сорбційна здатність до 5-FU лінійно збільшується приблизно в 3,5 рази: з 2,4 мг/г для МЛАП1 до 8,5 мг/г для МЛАП5. У той же час наночастинки магнетиту за відсутності лапоніту практично не адсорбують 5-FU. Адсорбція 5-FU може бути пояснена здебільшого утворенням водневих зв'язків між електронегативними атомами кисню кетогруп і поверхневими гідроксильними групами лапоніту, та електростатичною взаємодією між сильно електронегативними атомами кисню та позитивно зарядженими краями пластин лапоніту. Для гідрогелів, зшитих МЛАП, дифузія 5-FU характеризується додатковими властивостями, зокрема, температурним вивільненням введеного протиракового препарату. При температурі вище фазового переходу гідрогелю (45 °C) кількість вивільненого 5-FU в 1,5–2 рази більша, ніж при кімнатній температурі (18 °C), що задовольняє умовам використання зазначеного термочутливого гідрогелю. Модифікування лапоніту магнетитом збільшує загальний ступінь набухання гідрогелів порівняно з гідрогелями, зшитими

немодифікованим лапонітом. $T_{\text{фп1}}$, визначена як за кривими набухання, так і за даними ДСК, незначно залежить від співвідношення магнетит/лапоніт і становить близько 33–36°C. Збільшення вмісту магнетиту призводить до збільшення кооперативності дегідратації гідрогелю. Таким чином, підтверджено, що наночастинки МЛАП є ефективним зшиваючим агентом, здатним надавати магніточутливість та підвищувати поглинальну здатність (наприклад, до 5-фторурацилу) завдяки синергійному поєднанню властивостей компонентів. Враховуючи згадані сприятливі властивості, а саме різкий фазовий перехід при фізіологічних температурах, підвищений ступінь рівноважного набухання, кооперативність дегідратації, посилену поглинальну здатність та магніточутливість, розроблені композитні гідрогелі з контрольованою багатофункціональністю можуть бути перспективними матеріалами в біомедичних застосуваннях як носії для цільової та контрольованої доставки і вивільнення фармацевтичних речовин/біомолекул, та системи для магнітної гіпертермії рідини, а також у вигляді магнітних сорбентів.

6.3. Синтез, структурні, термічні та адсорбційні властивості композитів нанокремнезем-полісахариди та наногідроксиапатит-полісахариди

Метою цієї частини даної роботи був синтез композитів з посиленою сорбційною активністю по відношенню до іонів важких металів на основі вихідного та модифікованого нанокремнезему, наногідроксиапатиту (нГАП) та природних полісахаридів (ПС) (агар, хітозан, низькоетерифікований яблучний пектин FB300, високоетерифікований яблучний пектин АРА103, альгінат натрію) та вивчення їх структурно-морфологічних характеристик, теплової поведінки та сорбційної здатності щодо Sr (II). Три серії композитів на основі (i) модифікованого нанокремнезему, (ii) наногідроксиапатиту (нГАП) та (iii) титанокремнезему та природних полісахаридів (ПС) (агар, хітозан, низькоетерифікований пектин FB300, високоетерифікований пектин АРА103, альгінат натрію) були синтезовані двоетапним методом і охарактеризовані низкою

методів: низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту, ДСК, ТГ, ІЧ-спектроскопією та СЕМ. Крім того, методом радіоізотопів була досліджена адсорбція йонів Sr (II) на отриманих НК з водних розчинів $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ низької концентрації (10^{-4} М).

Вибір ПС для створення нанокомпозитів (НК) з підвищеною сорбційною активністю ґрунтувався на таких їх унікальних властивостях, як наявність функціональних груп, здатних до водневої, електростатичної або комплексної взаємодії з катіонами металів в водних розчинах, здатність до біодеградації, та екологічна безпечність. В основу розробки НК було покладено принцип синергії адсорбційних властивостей, при якому композити повинні мати властивості кращі за ті, що мають сумарно індивідуальні компоненти, та можливості керування структурою для отримання необхідних для ефективно адсорбції параметрів, а саме розвиненої питомої поверхні, мезопористої структури та наявності функціональних груп.

Створення органо-неорганічних гібридних матеріалів на основі полісахаридів в якості природних біорозкладаних полімерів та неорганічних наночастинок в якості наповнювачів є затребуваним трендом останніх років внаслідок розвитку нанотехнологій і переваг, які надає можливість структурування композитів на нанорівні. Використання неорганічних наноматеріалів з розміром частинок 1-100 нм дозволяє отримувати однорідні гібридні композити з розвиненою питомою поверхнею, регульованою пористістю та різноманітними функціональними групами, які забезпечують високу адсорбційну здатність по відношенню до іонів металів, барвників та інших сполук з водного середовища. Крім вищезначених переваг, взаємодія полісахаридів з нанонаповнювачами може підвищувати їх термостійкість та покращувати механічні властивості. Гібридні матеріали, що складаються із спільних мереж біологічно розкладаного полімеру та неорганічних наночастинок, мають потенціал поєднувати властивості еластичного органічного полімеру та неорганічного наповнювача. Очікується, що взаємодія нанорозмірних ко-мереж та утворення ковалентних зв'язків між ними забезпечать механічні властивості та конгруентну деградацію з одночасним розширенням та

покращенням функціональних властивостей. Композити для біомедичного застосування та «зеленої» хімії мають певні вимоги: вони повинні бути здатними до біологічного розкладання, а продукти його розпаду повинні бути нетоксичними та біосумісними, хімія поверхні композитів повинна відповідати вимогам взаємодії з навколишнім середовищем, композити повинні мати високі значення $S_{\text{БЕТ}}$ і містити деякі активні функціональні групи для приєднання до біомолекул.

Пірогенний нанокремнезем має особливу привабливість в якості нанорозмірного наповнювача гібридних композитів завдяки високій $S_{\text{БЕТ}}$, непористій структурі, сферичній формі первинних частинок та їх розміру 10-20 нм, низькій токсичності, на їх поверхні представлений лише один тип функціональних груп - силанольні групи, які має здатність бути функціоналізованими за рахунок хімічних реакцій або фізичних взаємодій [54, 84]. Здатність силанольних груп утворювати водневі зв'язки з різними функціональними групами біополімерів з утворенням багатоточкової взаємодії робить наноксиди взагалі і зокрема $n\text{SiO}_2$ перспективною базою для синтезу композитів з різними біополімерами. Нанокремнезем ($n\text{SiO}_2$) широко використовується для створення композитів з біополімерами, особливо для адсорбційного видалення барвників, нафти тощо [886, 887], композитних каркасів для відновлення біологічних тканин [909], для іммобілізації біокатализаторів, зокрема ферментів та ензимів [778, 795], створення мембран зворотнього осмосу [779, 788], створення композитів для контрольованої доставки ліків та біоактивних речовин [783, 785-787, 791, 794], в якості гемостатиків [792].

Особливий інтерес викликає застосування таких композитів в якості сорбентів металів з водних розчинів [780, 781, 784, 796, 799-801, 803] завдяки реалізації іон-обмінного, електростатичного, та хелатного механізмів взаємодії функціональних груп полісахаридів з іонами металів. Крім іонів металів такі гібридні сорбенти можуть мати високу сорбційну ємність по відношенню до водорозчинних антибіотиків та органічних барвників [775, 776, 790, 798], хлорфенолів [782].

Крім чистого нанокремнезему можливе також використання змішаних наноксидів, таких як титанокремнеземи, для створення гібридних адсорбентів з полісахаридами. Так, успішне застосування наночастинок вихідного TiO_2 для видалення миш'яку, сурми, свинцю та кадмію в присутності інтерферуючих іонів з водопровідної води було підтверджено в роботі [911]. Змішані титанокремнеземи мають більшу площу поверхні та менший розмір частинок порівняно з вихідного TiO_2 , що робить їх більш придатними для створення нанокомпозитів. В літературі дуже мало інформації про структуру та властивості гібридних композитів на основі діоксиду титану або титанокремнеземів з полісахаридами: переважно вони були синтезовані як системи контрольованої доставки ліків [915], біорозкладані плівки для упаковки харчових продуктів [916], а також добре себе проявили як сорбенти металів [912, 913, 917], біокатализатори [914, 918].

Також цікаві перспективи відкриває застосування наногідроксиапатиту для створення гібридних композитів з біополімерами [807-823].

Модифікація SiO_2 та нГАП такими природними полісахаридами, як хітозан [807-810], альгінат натрію [811-817], агар [818, 819] і пектини [820-823], або включення наночастинок у полімерну матрицю у якості наповнювача дозволяє контролювати морфологічні, структурні та механічні властивості композитів для посилення функціонального використання. Композити на основі nSiO_2 та нГАП з хітозаном або альгінатом в основному використовуються для створення кісткових імплантатів [807-812, 815-818, 821-823] або для використання в якості носіїв лікарських засобів [813, 814, 819].

Аналіз літератури показує, що синтез композицій $\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС, їх використання та контроль властивостей далеко не вичерпані. Застосування композитів $\text{SiO}_2/\text{ПС}$ в якості адсорбентів може бути перспективним, оскільки самі компоненти демонструють високу адсорбційну здатність щодо катіонів важких металів [761-768]. Створення композитів дозволяє контролювати структуру матеріалів для поліпшення морфології та посилення адсорбційних властивостей. Відомо, що природні полісахариди є хорошими сорбентами деяких видів барвників [756-759] та іонів важких металів [761-768] через специфічну взаємодію аміно- та

гідроксильних груп з адсорбатами [770]. Аміногрупи полісахаридів можна відносити до таких, які забезпечують ефективну адсорбцію іонних барвників [771].

Однак використання деяких полісахаридів у їх нативній формі є складним, оскільки в'язкість розчинів висока навіть при низькій концентрації через схильність до гелеутворення. Отже, композити на основі неорганічних наночастинок з ПС можуть бути більш підходящими для адсорбційних застосувань через зменшення згаданих негативних ефектів [772-774]. Імобілізація макромолекул на поверхні таких наносистем як $n\text{SiO}_2$ та нГАП дозволить збільшити сорбційну активність композитів порівняно з окремими компонентами.

Композити з посиленою сорбційною активністю по відношенню до іонів металів було синтезовано на основі нанокремнезему, змішаного титанокремнезему та наногідроксиapatиту у якості неорганічних наночастинок, та водорозчинних природних полісахаридів (ПС): альгілату натрію (АН), хітозану, агару, низько- та високоетерификованих пектинів, тощо, та досліджено їх структурні, фізико-хімічні та адсорбційні властивості по відношенню до іонів металів. Вибір ПС для створення нанокомпозитів з підвищеною сорбційною активністю ґрунтувався на таких їх унікальних властивостях, як наявність функціональних груп, здатних до водневої, електростатичної або комплексної взаємодії з катіонами металів в водних розчинах, здатність до біодеградації, та екологічна безпечність. В основу розробки композитів було покладено принцип синергії адсорбційних властивостей, при якому композити повинні мати властивості кращі за ті, що мають сумарно індивідуальні компоненти, та можливості керування структурою для отримання необхідних для ефективною адсорбції параметрів, а саме розвиненої питомої поверхні, мезопористої структури та наявності функціональних груп.

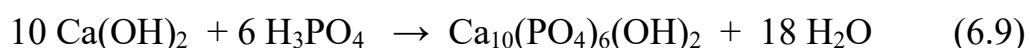
6.3.1. Синтез композитів складу $n\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС

Композити $n\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС синтезували методом фізичної адсорбції з розчинів полісахаридів у дві стадії. Першим етапом була модифікація поверхні

нанокремнезему групами ТМС газофазним хімічним методом та синтез наногідроксиапатиту (нГАП).

Для синтезу гібридних композитів використовували пірогенний кремнезем марки А-300 з попереднім частковим модифікуванням поверхні триметиліліїними групами газофазним методом з використанням гексаметилідисалзану. Ступінь заміщення поверхневих силанольних груп на ТМС використаного зразка нанокремнезема згідно оцінки за інтегральною інтенсивністю відповідних смуг в ІЧ-спектрі складала 0,35. Модифікацію нанокремнезему проводили за допомогою ГМДС, розчиненого в н-гексані в скляному реакторі (об'єм 1 дм³) з використанням мішалки (500 об/хв) при 100 °С. Після реакції зразки висушували на повітрі при температурі 95 °С протягом 1 години для видалення н-гексану та залишкового NH₃.

Композити на основі наногідроксиапатиту (нГАП) та природних полісахаридів (ПС) (агар, хітозан, низькоетерифікований яблучний пектин FB300, високоетерифікований яблучний пектин АРА103, альгінат натрію) були синтезовані двоетапним методом. Першим етапом був синтез нГАП вологим хімічним методом. В реакції



використано 1 М водні розчини гідроксиду кальцію (Aldrich) та фосфорної кислоти (POCh, Gliwice, Польща), 0,18 л та 0,3 л відповідно. Розчин H₃PO₄ протягом 15 хв. по краплях додавали у колбу з суспензією Ca(OH)₂. Під час додавання кислоти реакційну суміш інтенсивно перемішували, а після цього сушили в сушарці при 80 °С протягом 24 годин. Отримано білий осад кристалічного гідроксиапатиту. Потім осад промивали бідистильованою водою до досягнення постійного значення провідності бідистильованої води. Середній розмір кристалітів визначений рентгенографічно за допомогою рівняння Шеррера (6.1) стосовно піку при $2\theta = 25,9^\circ$ становив 26 нм. Ступінь кристалічності становив 22 %.

На другій стадії було синтезовано нанокompозити $\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС з використанням хітозану (ступінь деацетилювання 82 %, вміст основної речовини ≥ 90 %, молекулярна маса ≥ 200 кДа, ТОВ “Биопрогресс”, Москва, Росія), високоетерифікованого яблучного пектину АРА 103 зі ступенем етерифікації 66–68 % і низькоетерифікованого яблучного пектину АРА 300FB з галактурановою кислотою з 64–69 % вільних карбоксильних груп (Andre Pectin, Китай), і альгінату натрію (E401) з масовою долею основної речовини 99,0 % (Китай), як отримані. Композити нГАП готували змішуванням суспензії нГАП з розчином ПС. Для цього у дистильованій воді готували розчини ПС (2 % мас.) і суспензію нГАП (4 % мас.) оброблену ультразвуком протягом 3 хв., змішували при співвідношеннях нГАП/ПС 1:1 і 4:1 і перемішували протягом 30 хв. Потім суспензії нГАП/ПС висушували на повітрі при 40 °С.

Гідроксильні групи є основними функціональними групами ПС, які можуть бути етерифікованими або окисленими. Карбоксильні групи уронової кислоти можуть бути етерифіковані, а аміногрупи аміноцукрів можуть бути ацильовані. Модифіковані ПС здатні утворювати сильні комплекси з іонами металів, а також з полярними низькомолекулярними органічними сполуками.

Формування композитів відбувається внаслідок сильної взаємодії фосфатних та гідроксильних груп нГАП з COO^- , OH і іншими полярними групами ПС [822]. Молекули полісахаридів також мають тенденцію утворювати водневі зв'язки між собою, що призводить до гелеутворення їх водних розчинів при нагріванні при певних температурах. Іони фосфату кальцію можуть потрапляти в ланцюги ПС. В композитах можуть відбуватися реакції зшивання. Отже, наночастинки нГАП повинні добре розподілятися в структурі ПС і залишатися в стабільному стані протягом тривалого періоду.

6.3.2. Структурні характеристики композитів $n\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС

Для аналізу морфології композитів було застосовано *Скануючу електронну мікроскопію (СЕМ)* з використанням польового емісійного скануючого електронного мікроскопа Quanta™ 3D FEG (FEI, США) з робочою напругою 30

кВ. *Текстурні характеристики – питому поверхню та пористість* визначали за низькотемпературними ізотермами адсорбції азоту з допомогою адсорбційних аналізаторів Micromeritics ASAP 2020 і 2405N. Перед вимірюванням зразки обезгажували при 80 С протягом 12 год. Дані десорбції азоту використовувались для обчислення розподілу пор за розмірами (РПР, розподіли $f_V \sim dV_p/dR$ і $f_S \sim dS/dR$) використання процедури самоузгодженої регуляризації (SCR) за умови невід’ємності ($f_V \geq 0$ при будь-яких радіусах пор R) при фіксованому параметрі регуляризації $\alpha = 0,01$ з використанням моделі порожнеч (V) між сферичними непористими наночастинками, упакованими у випадкові агрегати (модель V/SCR). Треба зазначити, що РПР таких складних адсорбентів важко розраховувати з використанням стандартних наближень, які використовують у програмному забезпеченні різних фірм, які виробляють адсорбційне обладнання, оскільки є обмеження на типи матеріалів (зазвичай в одній моделі – один) та відсутність SCR процедури. Диференціальні РПР об’єму пор $f_V \sim dV/dR$, $\int f_V dR \sim V_p$ були перераховані на інкрементальні РПР (ІРПР) при $\Phi_V(R_i) = (f_V(R_{i+1}) + f_V(R_i))(R_{i+1} - R_i)/2$ at $\sum \Phi_V(R_i) = V_p$. Також були використані функції f_V і f_S для розрахунків внеску мікропор (V_{micro} і S_{micro} з $0,35 \text{ нм} < R < 1 \text{ нм}$), мезопор (V_{meso} і S_{meso} з $1 \text{ нм} < R < 25 \text{ нм}$), і макропор (V_{macro} і S_{macro} з $25 \text{ нм} < R < 100 \text{ нм}$).

Площа поверхні $S_{\text{БЕТ}}$ та об’єм пор композитів (табл. 6.3) залежить від вмісту та типу наповнювача та ПС. Модифікований ТМС групами nSiO_2 ($\text{nSiO}_2\text{TMC35}$) має $S_{\text{БЕТ}} 235 \text{ м}^2/\text{г}$ і $V_p 0,675 \text{ нГАП}$ має $S_{\text{БЕТ}} 105 \text{ м}^2/\text{г}$ і $V_p 0,54 \text{ см}^3/\text{г}$, тоді як для композитів з ПС вони зменшуються із збільшенням концентрації ПС за рахунок заповнення міжчастинкових порожнеч в агрегатах молекулами полімеру. Форма ізотерм адсорбції-десорбції азоту (рис. 6.17) відповідає типу II із петлею гістерезису НЗ класифікації IUPAC, що відповідає текстурній пористості агрегатів непористих наночастинок. Аналіз даних адсорбції-десорбції азоту показує, що композити наночастинок/ПС з різними ПС та співвідношеннями фаз демонструють певне зниження текстурних характеристик (питомої поверхні, об’єму та площі пор) із збільшенням вмісту ПС внаслідок заповнення полімерами міжчастинкових

пустот. Форма петлі гістерезису вказує на домінуючий внесок мезопор (заповнених адсорбованим азотом під час вимірювань). Слід зазначити, що у випадку з високодисперсними матеріалами азотом може бути заповнена лише певна частина пор, оскільки великі макропори залишаються порожніми, тобто $V_p < V_{em} = 1/\rho_b - 1/\rho_0$, де ρ_b і ρ_0 – об'ємна і справжня густина матеріалів. Функції розподілу пор за розміром (рис. 6.18) підтверджують висновок на основі форми ізотерми (рис. 6.18), що композити в основному є мезопористими, оскільки вклад мікропор та макропор незначний (табл. 6.3). Перший пік ІРПР відповідає вузьким порожнечам між наночастинками та полімерами, тісно розташованими в одних і тих же агрегатах.

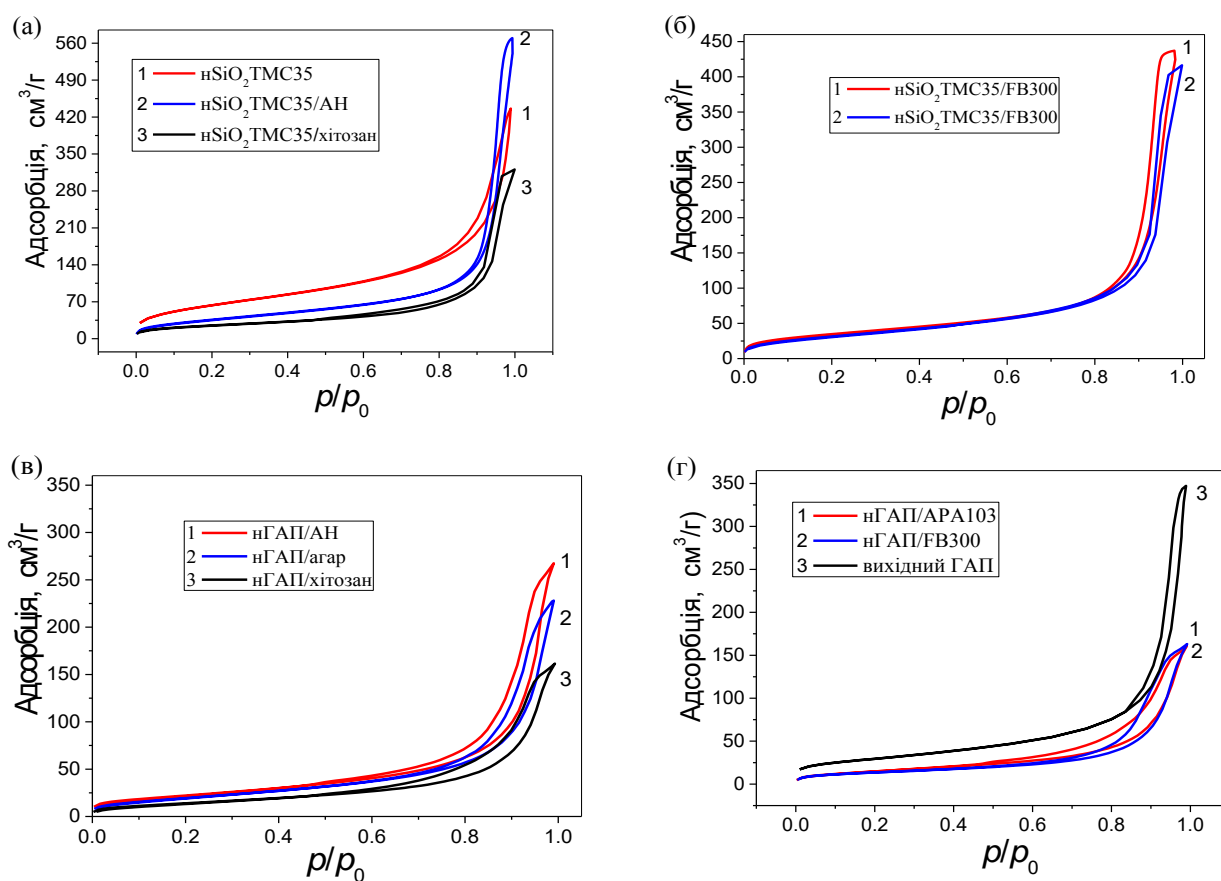


Рис. 6.17. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для композитів із співвідношенням nSiO₂TMC35/ПС 2:1 та nГАП/ПС 4:1

Таблиця 6.3

Текстурні характеристики вихідного нГАП і нанокompозитів нГАП/ПС

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$ м ² /г	S_{micro} м ² /г	S_{meso} м ² /г	S_{macro} м ² /г	V_p см ³ /г	V_{micro} см ³ /г	V_{meso} см ³ /г	V_{macro} см ³ /г	$R_{p,v}$ нм
нSiO ₂ ТМС35	234,93	21,1	206,2	7,7	0,675	0,012	0,547	0,115	12,9
нГАП	106	7,3	85	14	0,54	0,004	0,35	0,19	22,3
нSiO ₂ ТМС35/ АН 2:1	137,7	10,1	99,0	28,6	0,343	0,001	0,155	0,099	21,6
нSiO ₂ ТМС35/ хітозан 2:1	91,1	6,9	72,2	12,1	0,496	0,003	0,332	0,161	16,1
нSiO ₂ ТМС35/ FB300 2:1	126,8	12,8	111,3	2,8	0,677	0,007	0,635	0,035	18,43
нSiO ₂ ТМС35/ АРА103 2:1	118,8	2,5	103,9	12,4	0,644	0,002	0,491	0,151	17,2
нГАП/агар 4:1	75	1,2	71	2,9	0,35	0,001	0,31	0,05	17,0
нГАП/агар 1:1	43	14	29	0,1	0,26	0,009	0,24	0,05	11,3
нГАП/АН 4:1	82	6,4	73	2,6	0,42	0,002	0,36	0,05	16,7
нГАП/АН 1:1	1,0	0,0	0,8	0,2	0,10	0,000	0,08	0,02	63,6
нГАП/хітозан 4:1	53	0,1	52	1,3	0,25	0,000	0,23	0,02	15,4
нГАП/хітозан 1:1	8,0	0,3	6,2	1,2	0,11	0,000	0,03	0,08	63,4
нГАП/FB300 4:1	49	7,4	41	0,9	0,25	0,003	0,23	0,02	14,7
нГАП/FB300 1:1	0,3	0,1	0,0	0,2	0,00	0,001	0,00	0,001	88,6
нГАП/АРА103 4:1	56	0,4	55	1,1	0,25	0,000	0,23	0,02	13,9

Примітки: $S_{\text{БЕТ}}$ – загальна питома поверхня; S_{micro} – питома поверхня мікропор; S_{meso} – питома поверхня мезопор; S_{macro} – питома поверхня макропор; V_p , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} – відповідні об'єми пор; $R_{p,v}$ – середній радіус пор відносно об'єму пор.

Більші порожнечі можуть бути між сусідніми агрегативними. РПР показують, що різні ПС утворюють різні оболонки наночастинок, особливо в діапазоні вузьких пор при $R < 10$ нм (рис. 6.186).

На рис. 6.19-6.22 наведено СЕМ зображення синтезованих композитів $n\text{SiO}_2/\text{ПС}$ зі співвідношенні компонентів 2:1 (рис. 6.19, 6.20) та $n\text{ГАП}/\text{ПС}$ зі співвідношенням компонентів 4:1 та 1:1 (рис. 6.20, 6.21).

Як можна бачити для композитів $n\text{SiO}_2/\text{ПС}$ зберігається структура агрегатів первинних частинок притамана вихідному та модифікованому ТМС групами $n\text{SiO}_2$ (рис. 6.19а) з заповненням адсорбованими полісахаридами пустот між частинками. Середній розмір таких агрегатів від 50 до 200 нм, що дозволяє їх класифікувати як високодисперсні адсорбенти. При співвідношенні $n\text{ГАП}/\text{ПС}$ 4:1 композит тез має порошкову структуру з пористими агрегатами, проте розміри агрегатів перевищують 1 мкм, в той час як при співвідношенні $n\text{ГАП}/\text{ПС}$ 1:1 утворюється плівкоподібна, майже монолітна структура (рис. 6.22 б, г), про що свідчать низькі значення питомої поверхні.

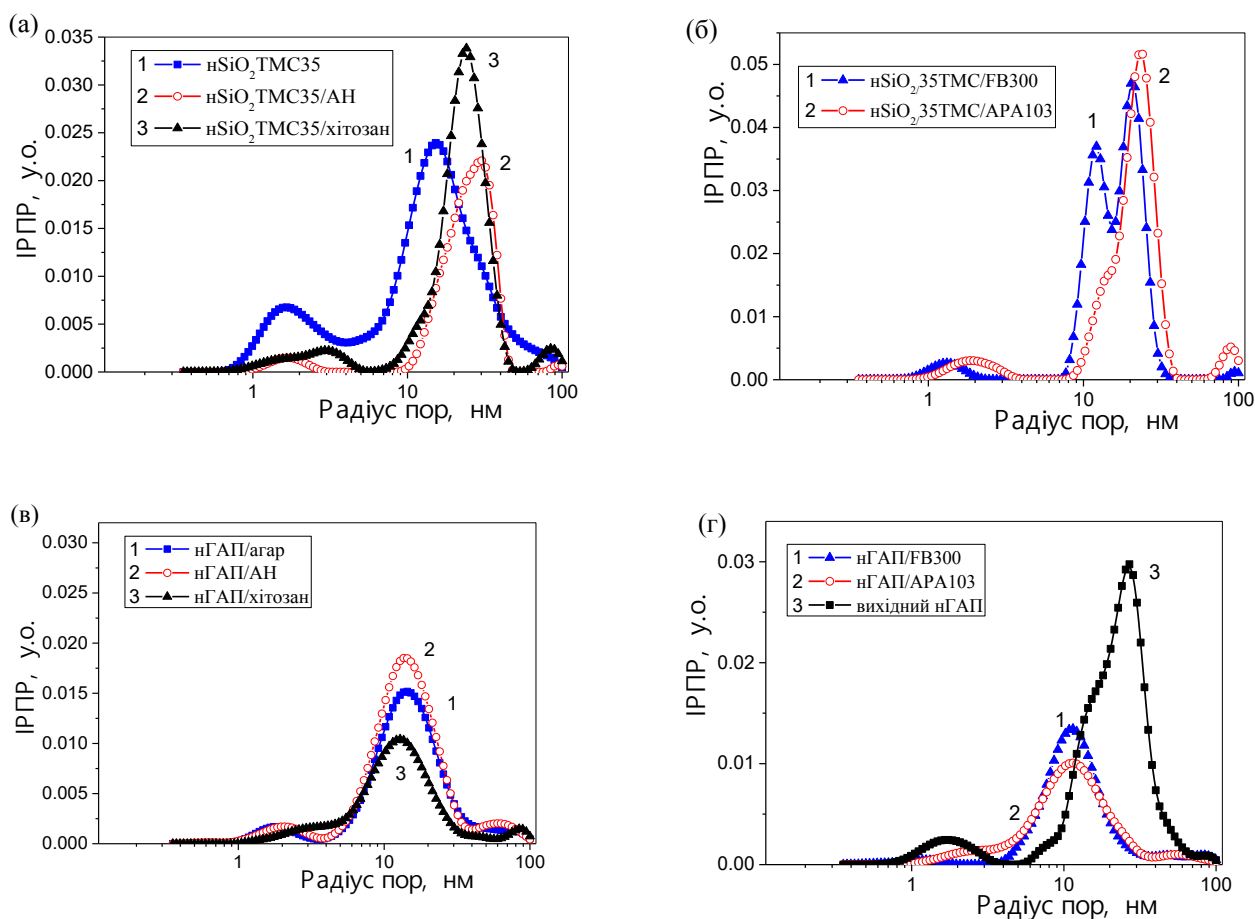
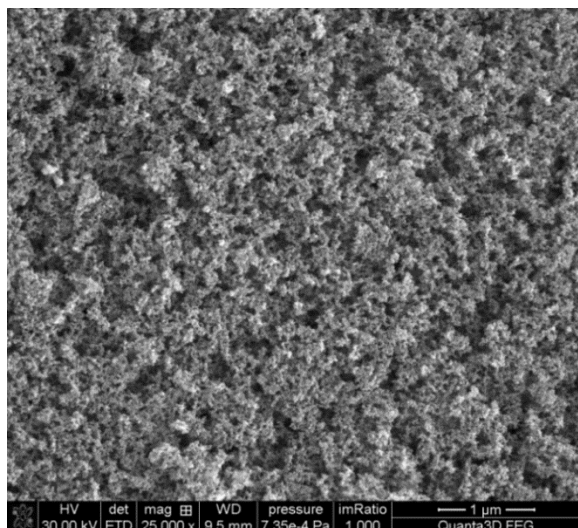
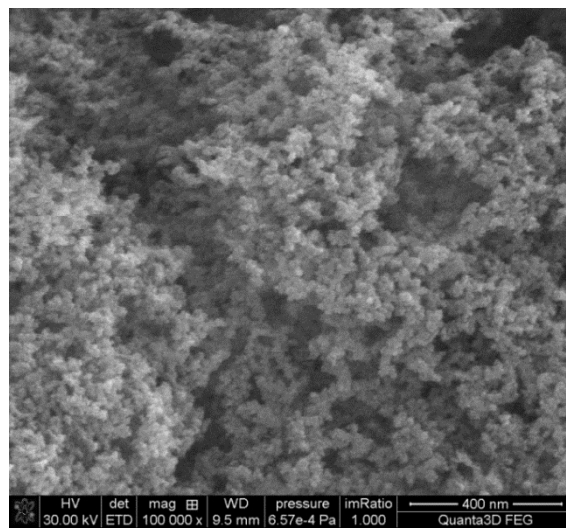


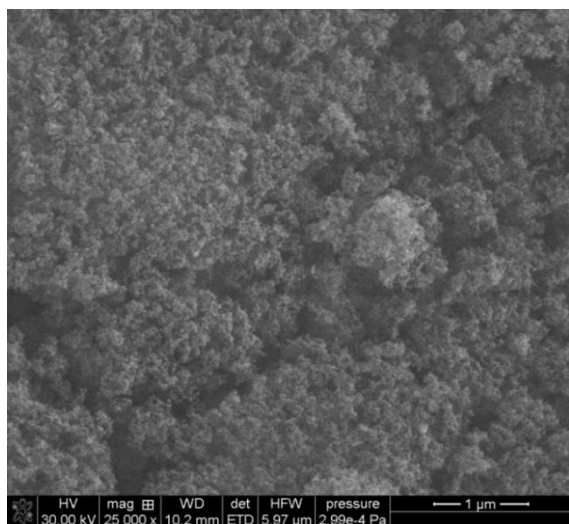
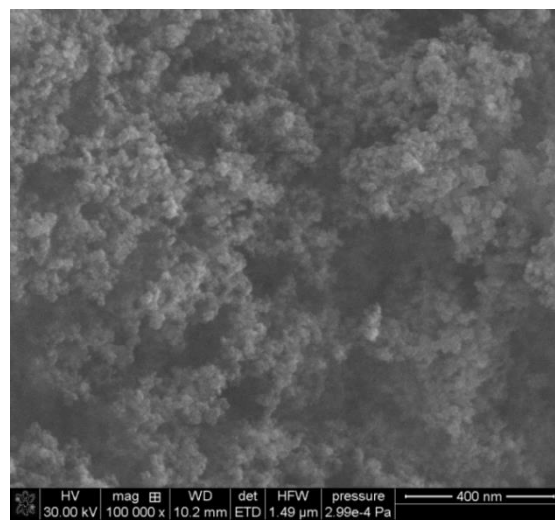
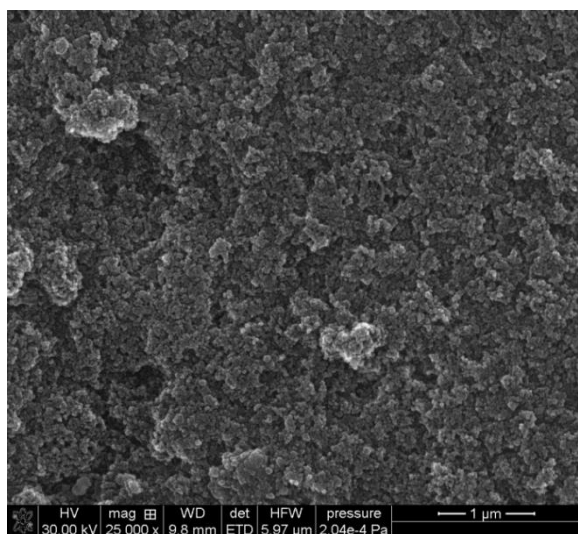
Рис. 6.18. Інкрементальний розподіл пор за розміром для композитів із співвідношенням $n\text{SiO}_2_{35}\text{TMC}/\text{ПС}$ 2:1 та $n\text{ГАП}/\text{ПС}$ 4:1



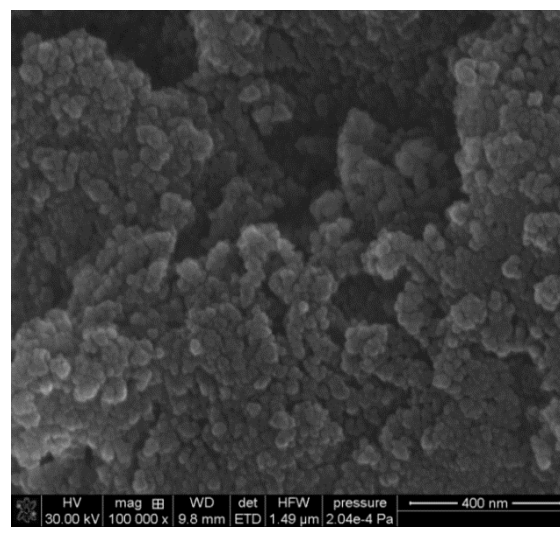
а) – А300 вихідний (25000×)



б) – А300 вихідний (100000×)

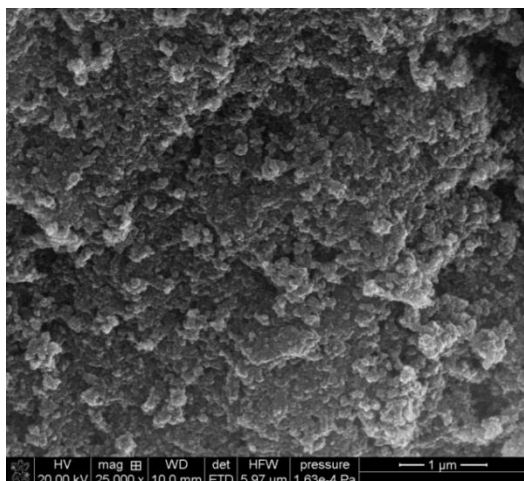
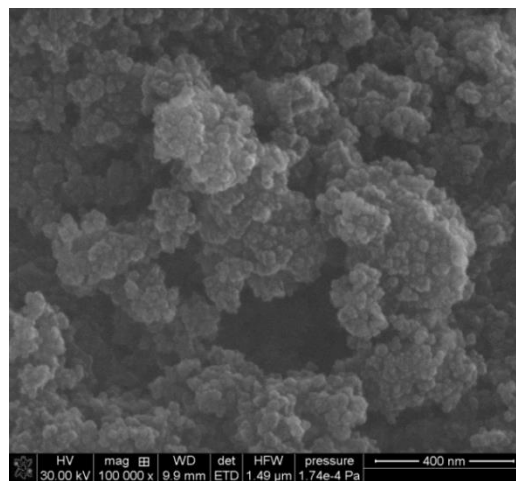
в) – nSiO₂TMC35 (25000×)г) – nSiO₂TMC35 (100000×)

д) – А300+АльГ (25000×)

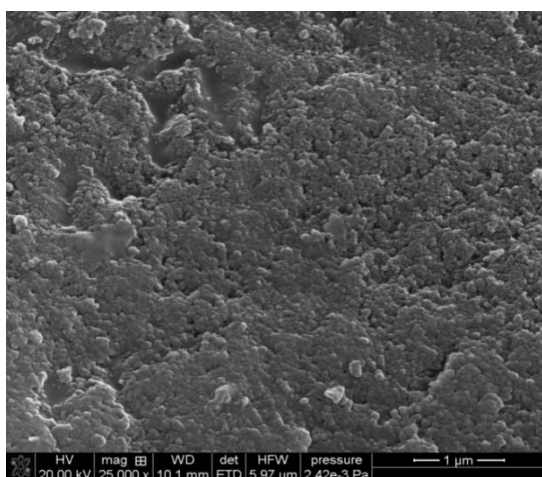
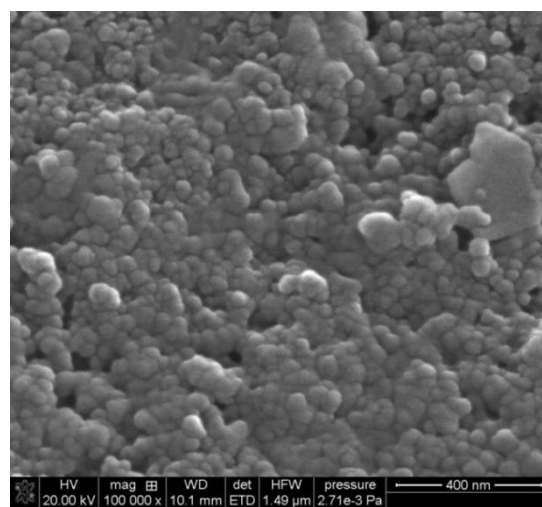


е) – А300+АльГ (100000×)

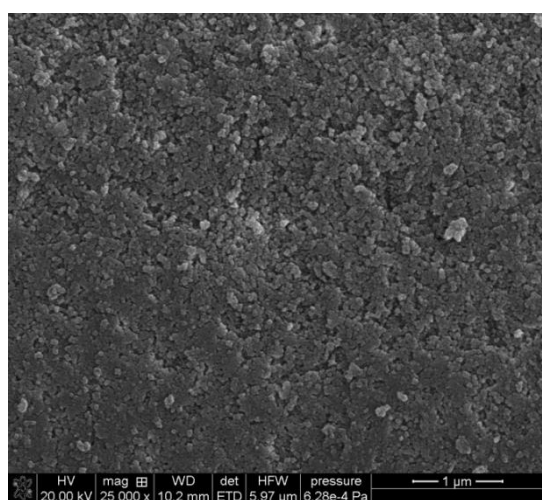
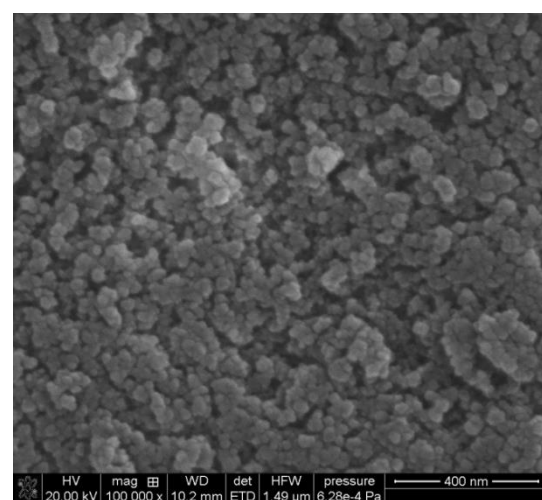
Рис. 6.19 СЕМ-зображення вихідного кремнезему (а,б); nSiO₂TMC35 (в,г), та композитів nSiO₂TMC35/АН2:1 (д,е) при різних збільшеннях

а) А300+хітозан, $S_{\text{БЕТ}}=91 \text{ м}^2/\text{г}$ (25000×)

б) А300+хітозан (100000×)

в) А300+пектин FB300, $S_{\text{БЕТ}}=127 \text{ м}^2/\text{г}$ (25000×)

г) А300+пектин FB300 (100000×)

д) А300+пектин АРА103, $S_{\text{БЕТ}}=137 \text{ м}^2/\text{г}$ (25000×)

е) А300+пектин АРА103 (100000×)

Рис. 6.20 СЕМ-зображення композитів $\text{nSiO}_2\text{TMC35}/\text{хітозан}$ 2:1 (а,б), $\text{nSiO}_2\text{TMC35}/\text{пектин FB300}$ 2:1(в,г), та $\text{nSiO}_2\text{TMC35}/\text{пектин АРА103}$ 2:1 (д,е) при різних збільшеннях

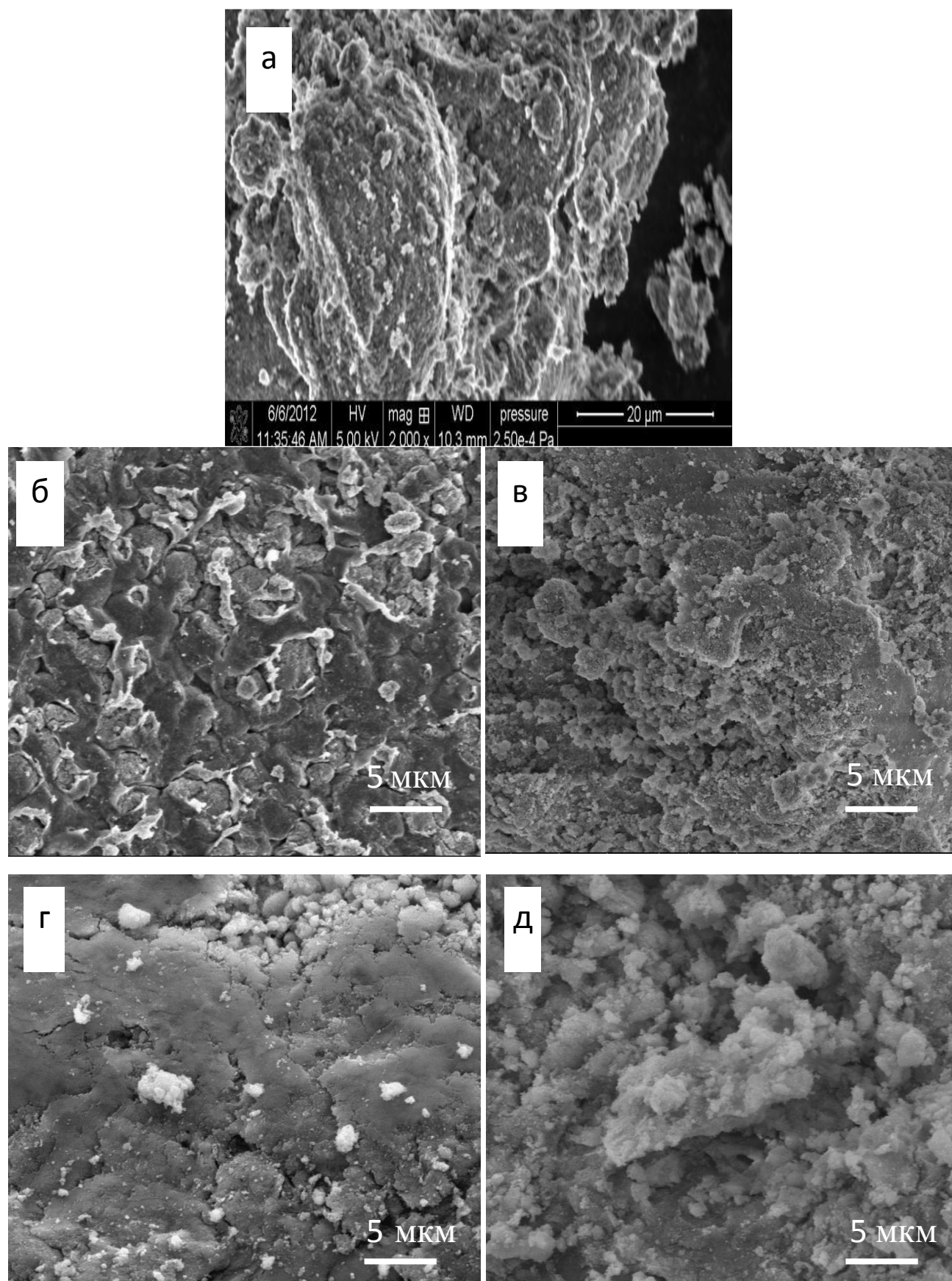


Рис. 6.21 СЕМ-зображення нГАП (а), та композитів нГАП/хітозан 1:1 (б) і 4:1 (в), та пНАП/агар 1:1 (г) і 4:1 (д)

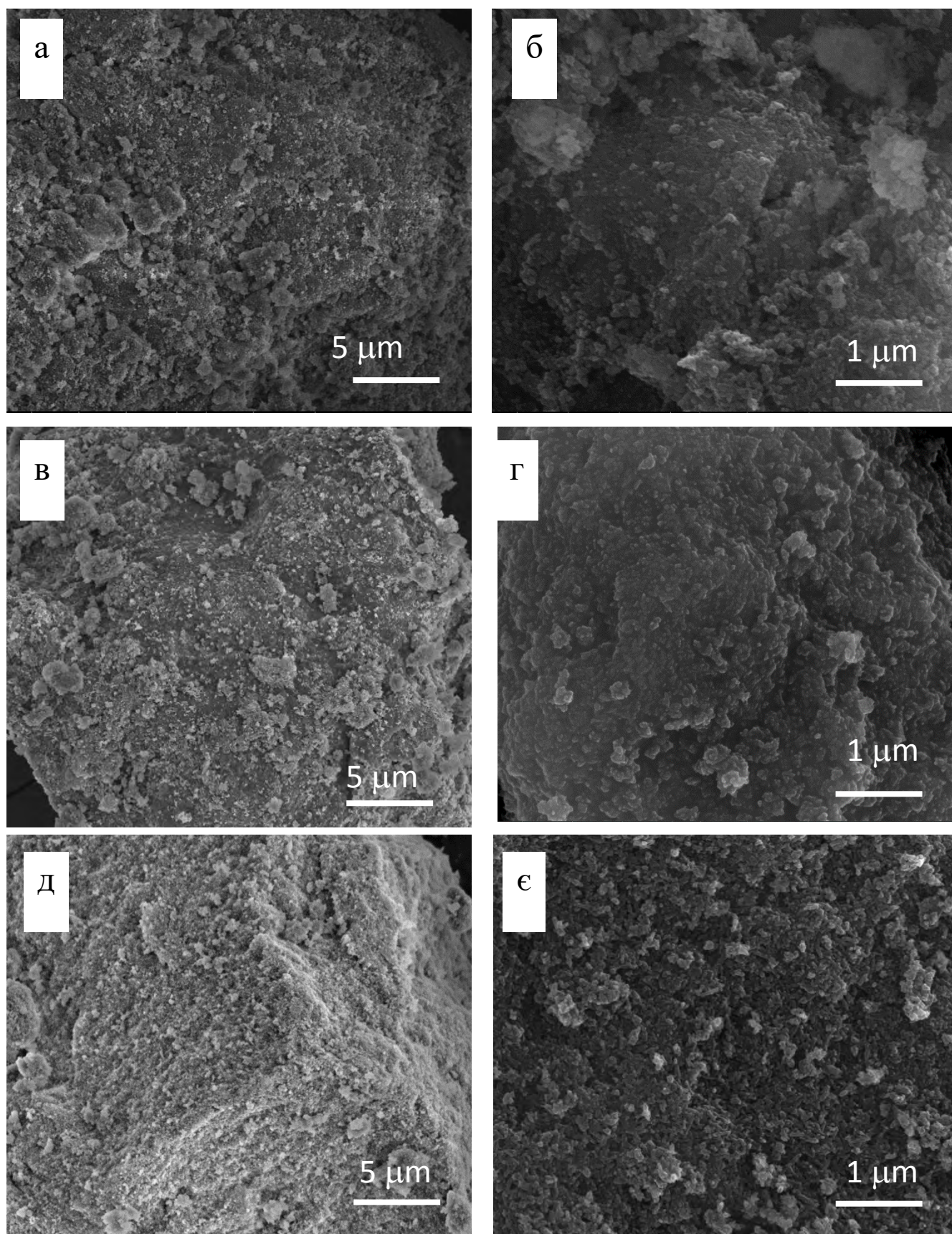


Рис. 6.22 СЕМ-зображення композитів нГАП/пектин FB300 (а, б), нГАП/пектин АРА103 (в, г), нГАП/АН (д, є) при співвідношенні компонентів 4:1

Однак деяка пористість композитів залишається. При співвідношенні компонентів 4:1 структура композитів є більш пористою і може бути описана як мультимодальні агрегати нГАП/ПС з широким діапазоном розмірів 20–250 нм (рис. 6.22, д). Подібна структура агрегатів первинних частинок, властива вихідному нГАП (рис. 6.22а), залишається для композитів з нГАП/пектин та нГАП/АН (рис. 6.22). Таким чином, відносно великі $S_{\text{ВЕТ}}$ і мезопориста структура композитів нSiO₂/ПС 2:1 та нГАП/ПС 4:1 (табл. 6.3, рис. 6.19–6.22) вказують на оптимальні умови синтезу та співвідношення компонентів для отримання гібридних мезопористих сорбентів. При збільшенні вмісту ПС ≥ 50 мас. % нГАП/ПС композити переважно утворюють плівкоподібну структуру, а значення $S_{\text{ВЕТ}}$ зменшується до $0,3 \div 43$ м²/г в залежності від природи ПС, що знижує їх сорбційну здатність.

ІЧ-спектри порошкоподібних зразків нГАП, ПС, і нSiO₂/ПС нГАП/ПС (подрібнених з сухим KBr при масовому співвідношенні 1:9) у реєстрували діапазоні 4000–400 см⁻¹ з Фур'є-перетворенням (FTIR-спектрометрія) за допомогою Nicolet 6700 FT-IR-спектрометра (Thermo Scientific, США) в режимі дифузного відбиття.

Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують наявність функціональних груп, характерних ПС та наповнювачів нSiO₂ або нГАП у композитах. ІЧ-спектр гідроксиапатиту (рис. 6.23) демонструє характерні смуги при 561 та 602 см⁻¹, що відповідають тричі виродженим режимам деформаційних коливань зв'язку О–Р–О у фосфатних групах нГАП [890-893]. Смуга при 472 см⁻¹ відповідає подвійно виродженим режимам деформації зв'язків О–Р–О [890-893]. Смугу на 962 см⁻¹ можна віднести до невироджених симетричних режимів валентних зв'язків Р–О [890-894]. Смуги на 1032 і 1101 см⁻¹ зумовлені триразово виродженими асиметричними валентними коливаннями зв'язків Р–О. Наявність (СО₃)₂ груп підтверджується смугами на 1414 см⁻¹, які віднесені до валентних коливань (СО₃)₂ груп [890, 895-897], і на 1465 см⁻¹, що можна віднести до валентних коливань (СО₃)₂ груп у карбонатному апатиті типу А [890, 898,899]. ОН групи і молекули адсорбованої води, наявної в зразках гідроксиапатиту, дають піки 875 см⁻¹

(гідроген фосфатних груп) і смуги $2856\text{--}3656\text{ см}^{-1}$ з максимумом при 3400 см^{-1} . Всі характеристичні смуги гідроксиapatиту залишаються і в ІЧ-спектрах композитів нГАП/ПС (рис. 6.23), проте внаслідок зменшення вмісту гідроксиapatиту їх інтенсивність також зменшується. Форма смуг при 2927 і 2851 см^{-1} обумовлена асиметричними і симетричними валентними коливаннями С–Н в аліфатичних CH_2 групах ПС. Особливо помітне посилення інтенсивності широкої полоси з максимумом при 3445 см^{-1} , обумовлене ОН групами в ПС, які утворюють водневі зв'язки між собою, та з молекулами адсорбованої води. Крім цього, N–H зв'язки в аміногрупах хітозану дають смуги при $\sim 3350\text{ см}^{-1}$. Особливості ІЧ-спектрів композитів нSiO₂ТМС35/пектин та нГАП/пектин подібні (рис. 6.23б). Молекули пектину включають кілька сотень зв'язаних залишків галактуронової кислоти, що утворюють довгий молекулярний ланцюг з полігалактуроновою кислотою, де фракція субодиниць галактуронової кислоти ізометоксильована. Молекули пектину містять велику кількість карбоксильних (вільних та етерифікованих), гідроксильних, метоксильних та ацетильних груп. Смуги на 2926 і 2852 см^{-1} валентних коливань С–Н, і широка смуга з максимумом на 3445 см^{-1} збільшуються при зростанні вмісту пектинів. ІЧ-спектри пектинів характеризуються смугами $1750\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ пов'язаними з валентними коливаннями карбонільної, ефірної та карбоксильної груп. ІЧ-спектри нSiO₂ТМС35/АН та нГАП/АН (рис. 6.23в) демонструють подібні смуги гідроксильної, ефірної та карбоксильної груп, а також валентних коливань О–Н та С–Н альгінату. Смуги на 1633 та 1460 см^{-1} можна віднести до асиметричних та симетричних валентних коливань іонів карбоксилатних солей. Ці смуги можуть бути використані для характеристики структур альгінату, його похідних та інгредієнтів.

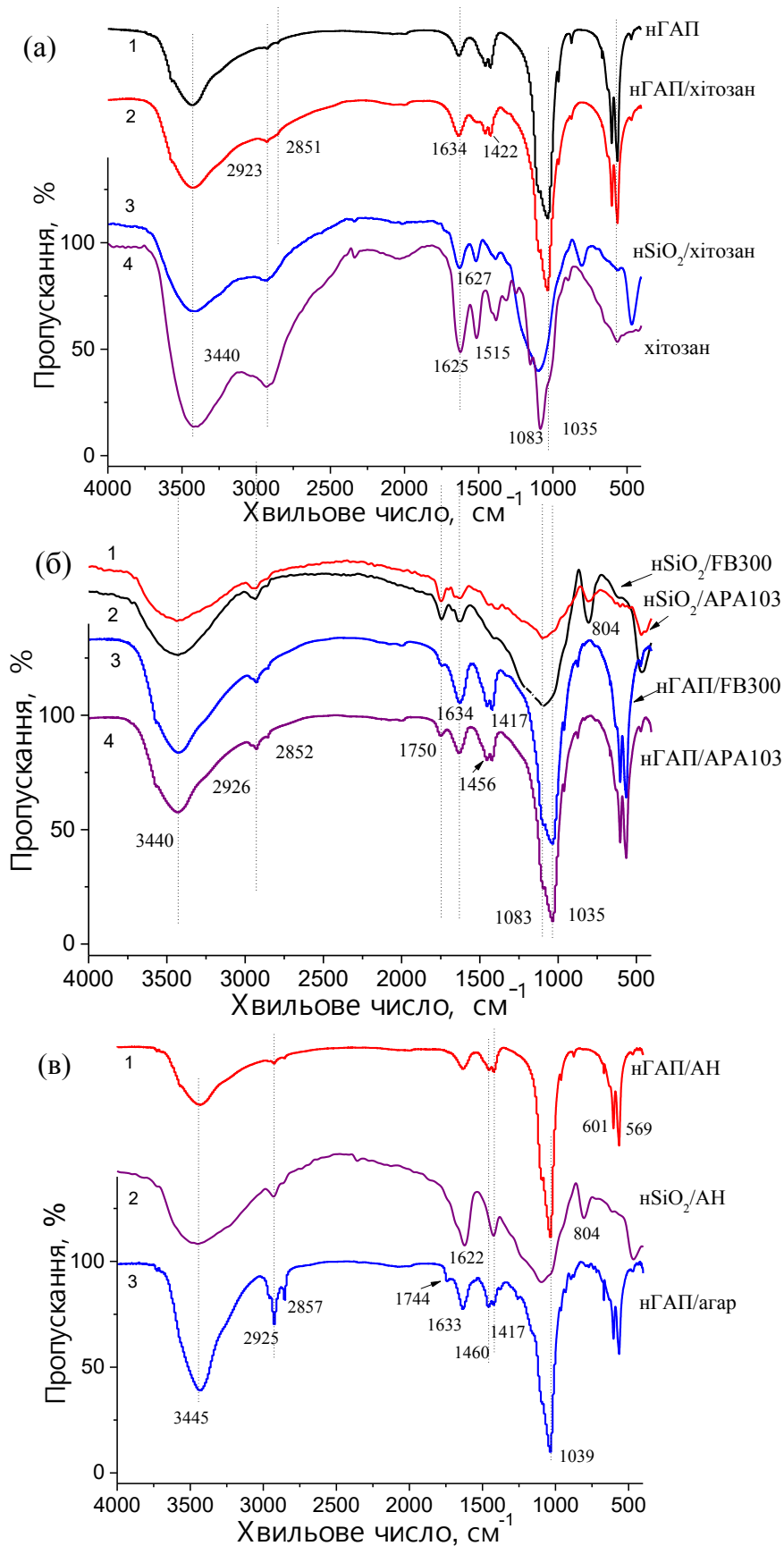


Рис. 6.23 ІЧ-спектри зразків композитів нSiO₂ТМС35/ПС (2:1) та нГАП/ПС (4:1) (а) НК з хітозаном, (б) НК з пектинами, (в) НК з альгінатом натрію та агаром

6.3.3. Термічний аналіз композитів $n\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та $n\text{ГАП}/\text{ПС}$

Термічний аналіз проводився з використанням обладнання STA 449 F1 Jupiter[®] (Netzsch, Німеччина), зразок масою ~16 мг поміщали в корундовий тигель, потік повітря становив 50 мл/хв., швидкість нагріву 10 °С/хв., діапазон температур 30–950 °С, ТГ-ДСК датчик термопарного типу, програмне забезпечення Proteus[®]. Для порівняння використовувався пустий корундовий тигель. Газові продукти, що виділялися при розкладанні матеріалів, аналізували за допомогою як спектрометра VERTEX 70v FT-IR Spectrometer (Bruker, Німеччина), так і квадрупольного мас-спектрометра QMS 403D Aëolos (Netzsch, Німеччина), під'єднаних до СТА-установки. Мас-спектрометричні дослідження велися в діапазоні від 10 to 200 а.о.м. FTIR-спектри продуктів розпаду реєструвалися в діапазоні 4000–600 cm^{-1} , робилося 16 сканувань на спектр при роздільній здатності 4 cm^{-1} .

Термічні властивості ПС окремо і в $n\text{SiO}_2\text{TMC35}/\text{ПС}$ та $n\text{ГАП}/\text{ПС}$ показують вплив неорганічних наночастинок на термодеструкцію ПС, оскільки відбувається зміщення характерних піків ДСК і ДТГ. Однак композити мають достатню термостійкість: руйнування ПС у композитах відбувається при температурі понад 200 °С. Теплові характеристики (ТГ, ДТГ та ДСК) $n\text{SiO}_2\text{TMC35}/\text{ПС}$, $n\text{ГАП}/\text{ПС}$ та полісахаридів вивчали при нагріванні зразків у повітрі (рис. 6.24-6.26). Попередні дослідження [900] показали, що у разі нагріву модифікованого $n\text{SiO}_2$ (рис. 6.24б) та $n\text{ГАП}$ (рис. 6.26) втрата ваги відбувається внаслідок процесу десорбції фізично адсорбованої води та дегідроксилювання при $T < 200^\circ\text{C}$ та видалення карбонатів при більш високих температурах. Згідно з літературою [901-903], термічний розпад органічних молекул дуже складний і відбувається в кілька основних стадій. Перший етап включає фізико-хімічні перетворення (дегідратація, плавлення, зміни конформації молекул, первинна дефрагментація тощо) і відбувається при відносно низьких температурах. Процеси дефрагментації та часткового окислення органіки переважають здебільшого в діапазоні температур до 400 °С. Криві ДТГ або ДСК при $T > 500^\circ\text{C}$ зумовлені процесами термоокислення та піролізу утвореного при цьому активованого вугілля.

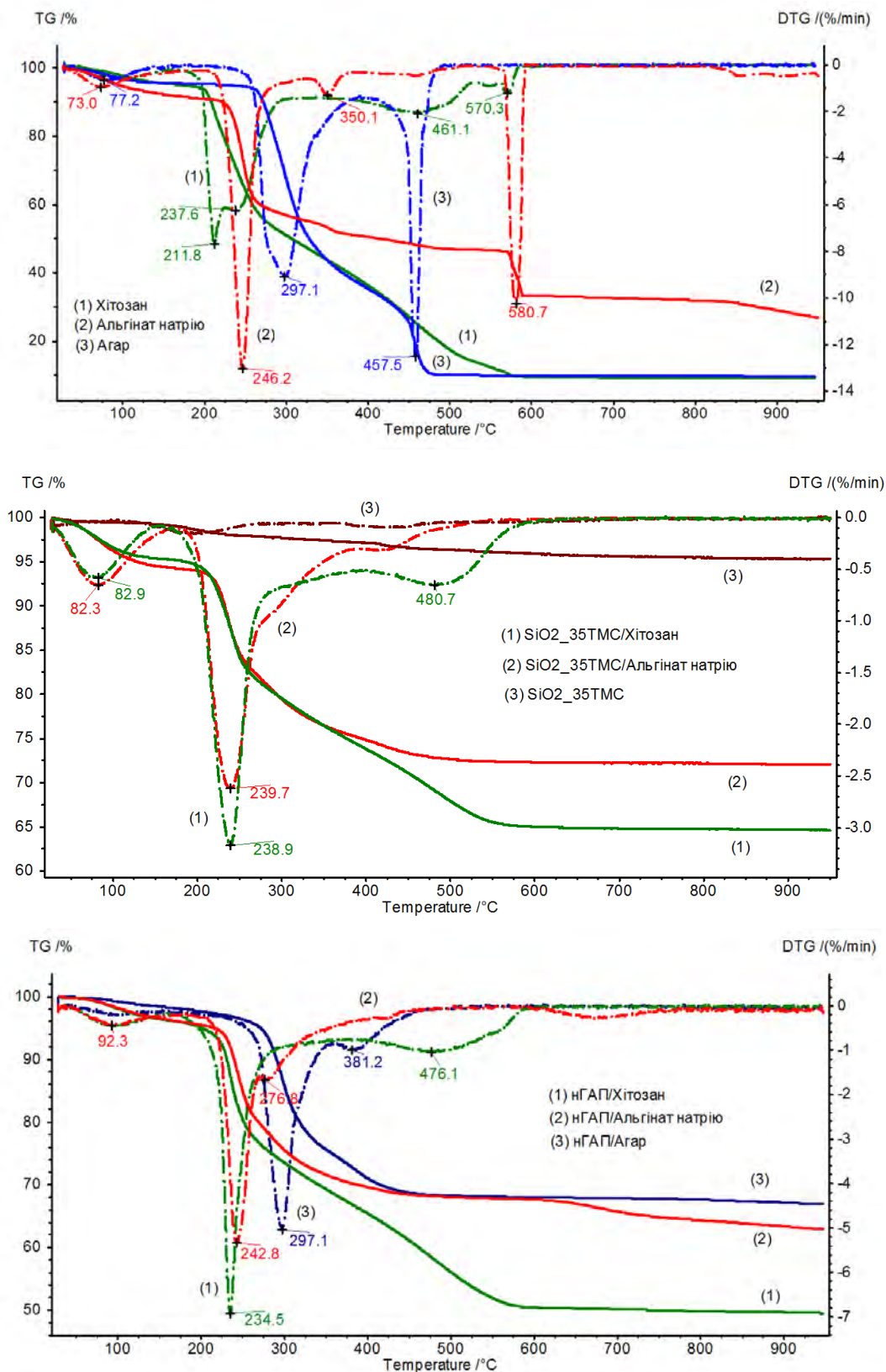


Рис. 6.24 Криві ДТГ та ТГ для вихідних ПС та композитів нГАП/ПС: (а) вихідні хітозан, альгінат натрію та агар, (б) композити нSiO₂TMC35/хітозан, нSiO₂TMC35/АН, (в) композити нГАП/хітозан, нГАП/АН та нГАП/агар

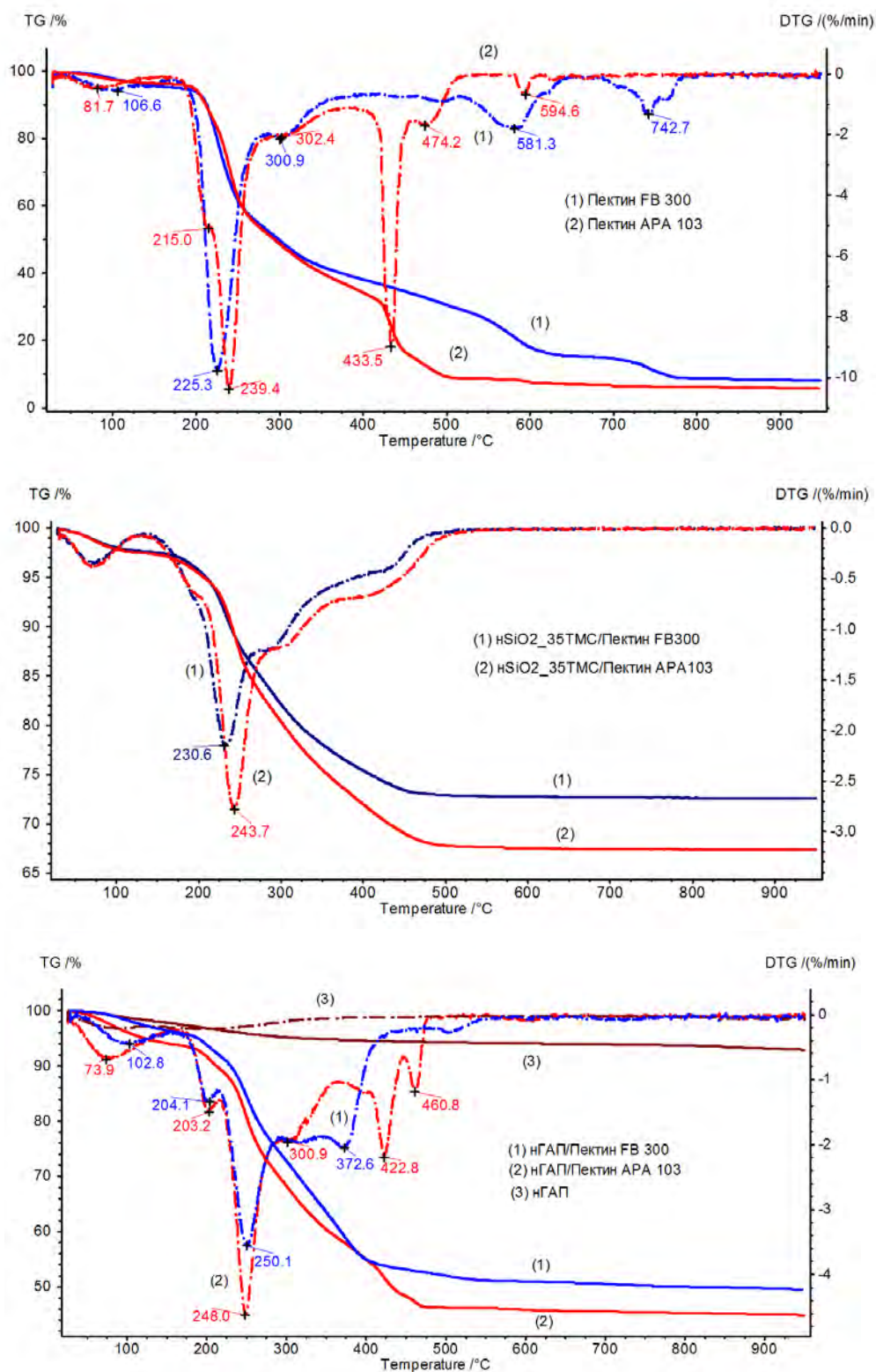


Рис. 6.25 Криві ДТГ та ТГ для вихідних пектинів та композитів: (а) пектин FB300 та пектин АРА103, (б) композити nSiO₂TMC35/Пектин FB300 та nSiO₂TMC35/Пектин АРА103, (в) композити nГАП/пектин FB300, nГАП/пектин АРА103 та nГАП

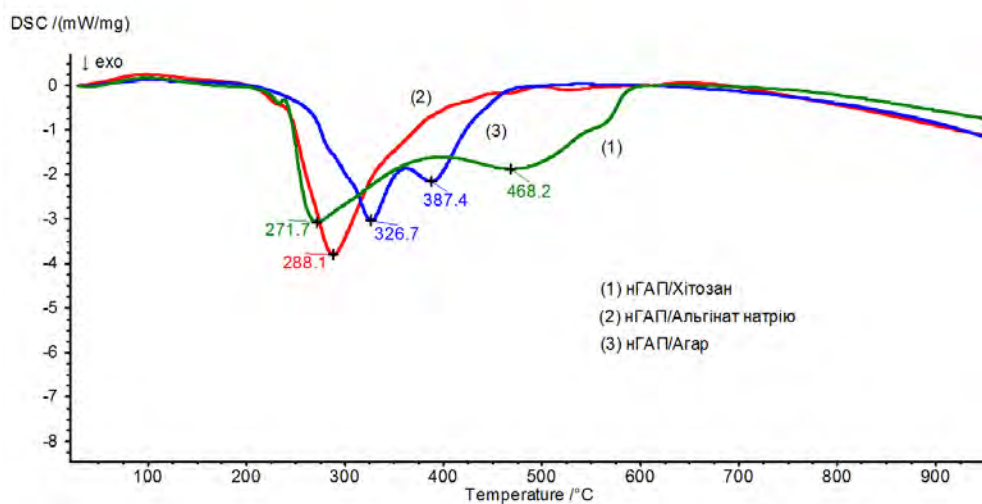
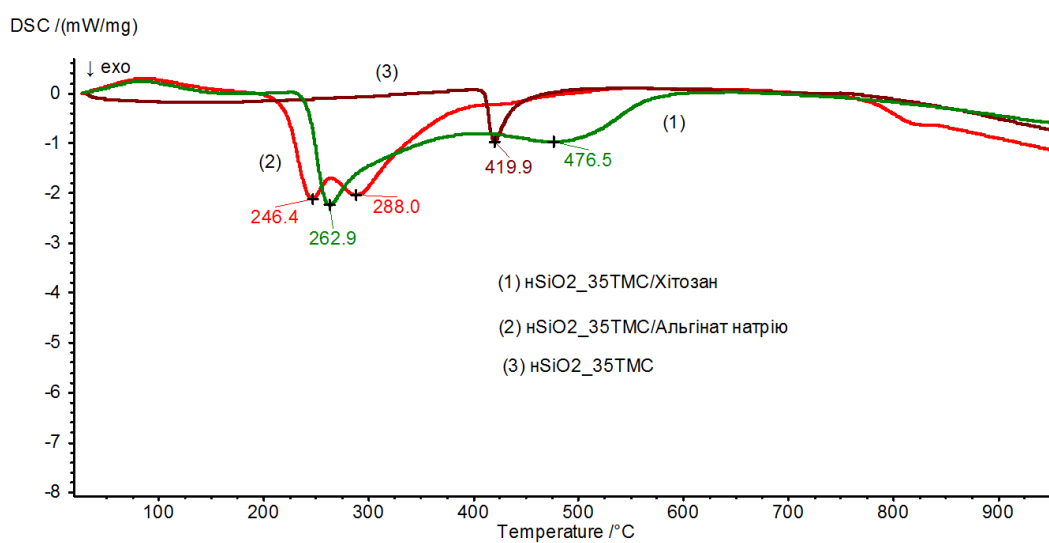
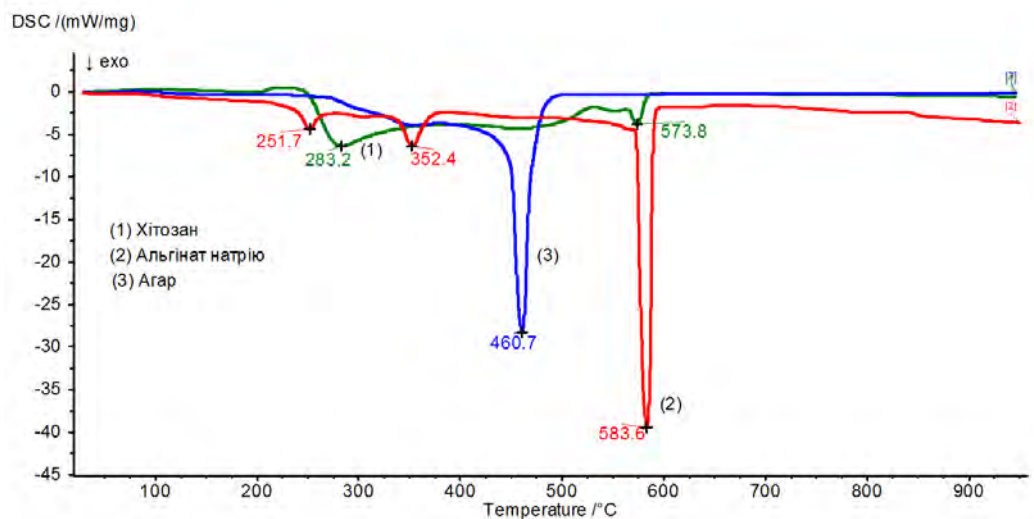


Рис. 6.26 Криві ДСК для вихідних ПС та композитів нГАП/ПС: (а) вихідні хітозан, альгінат натрію (АН) і агар, (б) $n\text{SiO}_2/35\text{TMC}$ композити $n\text{SiO}_2/\text{Хітозан}$, $n\text{SiO}_2/\text{АН}$, (в) композити нГАП/Хітозан, нГАП/АН, нГАП/Агар

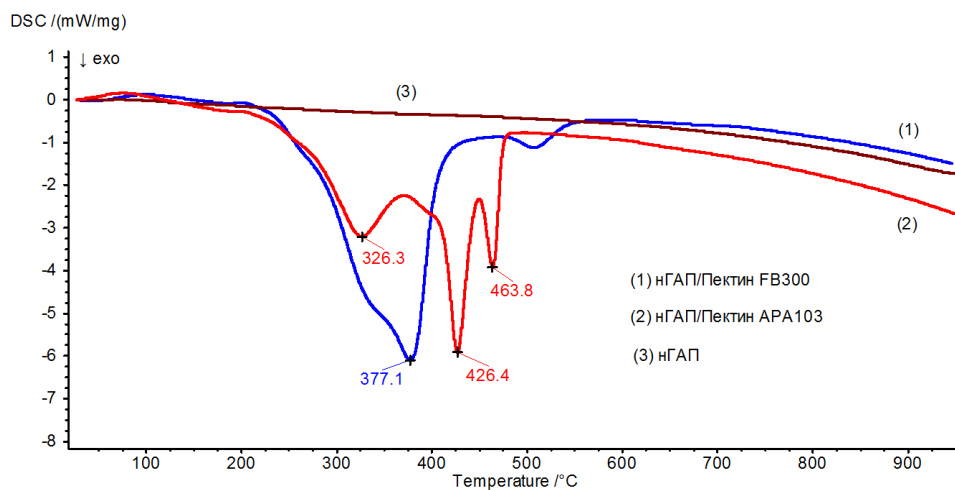
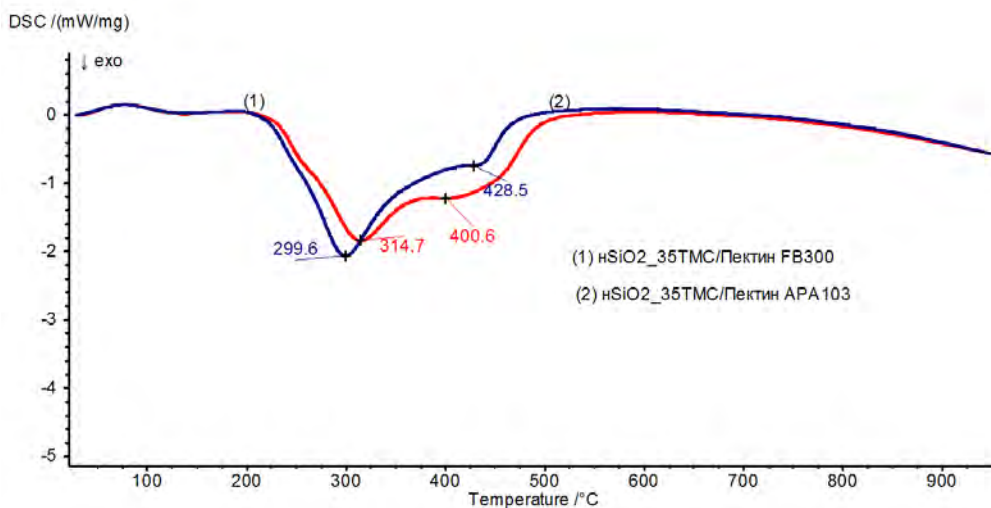
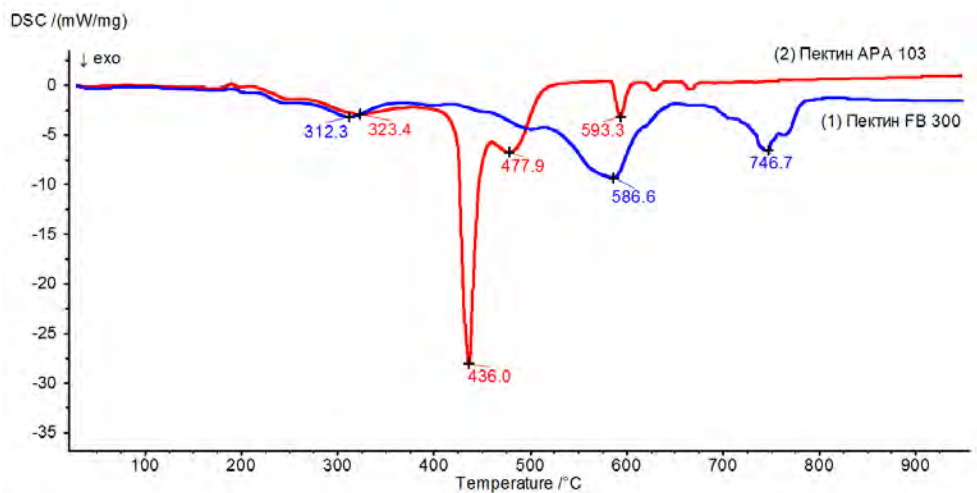


Рис. 6.27 Криві ДСК для вихідних ПС та композитів: (а) вихідні пектини FB300 та АРА103, (б) композити nSiO₂/Пектин FB300, nSiO₂/Пектин АРА103, (в) композити nГАП/пектин FB300 і nГАП/пектин АРА103

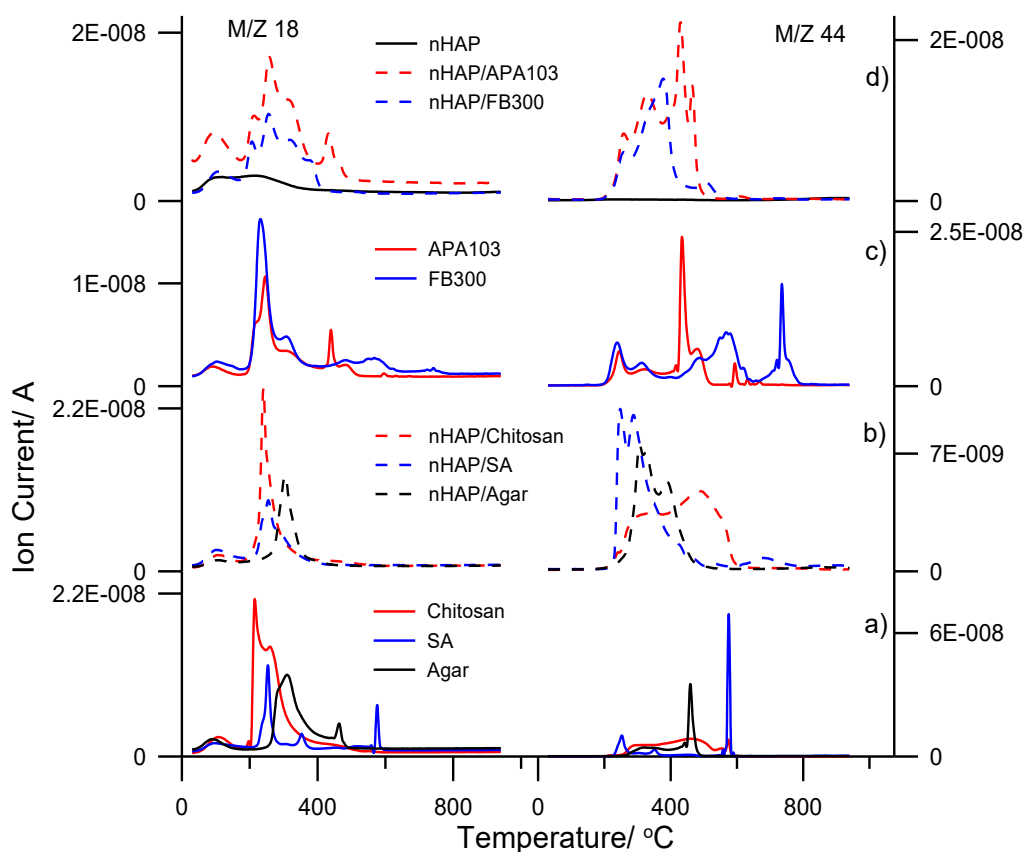


Рис. 6.28 Температурні мас-спектрометричні профілі H_2O (18) і CO_2 (44) для вихідних ПС і композитів нГАП/ПС

Низькотемпературна втрата ПС, $\text{nSiO}_2\text{TMC35/ПС}$ і nГАП/ПС маси від $30\text{ }^\circ\text{C}$ до $150\text{ }^\circ\text{C}$ відповідає десорбції інтактної води. Основна втрата ваги була виявлена на етапі деградації ПС ($150\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$) [904, 905]. Цей етап розкладання органіки був підтверджений збільшенням піків води (m/z 18) та вуглекислого газу (m/z 44) в мас-спектрах (рис. 6.28). В nГАП/ПС конденсація та елімінація гідроксильних груп відбувається при $150\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ [772]. ТГ і ДТГ криві вихідного хітозану демонструють розкладання полімерного ланцюга в діапазоні температур від 197 до $276\text{ }^\circ\text{C}$ з максимумами при $211,8$ і $237,6\text{ }^\circ\text{C}$. Для композитів nГАП/хітозан спостерігається лише один пік з максимумом при $234,5\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6.26в). Цю різницю можна пояснити зміною структури або конформації індивідуального та адсорбованого хітозану. Криві ТГ та ДТГ альгінату натрію характеризуються розкладанням полімерного ланцюга від 210 до $368,7\text{ }^\circ\text{C}$ з максимумами при $246,2$ і $350,1\text{ }^\circ\text{C}$, які, швидше за все, спричинені конденсацією гідроксильних груп та руйнуванням

органічного компонента [906, 907]. Для нГАП/АН температури піків відповідають розкладанню ПС, дещо зміщеному в бік нижчих температур. Це свідчить про деяке зниження термічної стабільності альгінату натрію в композиті порівняно з вихідним альгінатом натрію. Розкладання полімерного ланцюга агару відбувається від 243 до 384 °С з максимумом при 297,1 °С. Для нГАП/агар положення піку, що відповідає деградації ПС, практично не змінюється, але ширина піку зменшується.

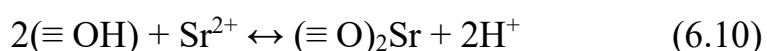
Криві ТГ і ДТГ пектину FB300 характеризують розкладання полімерного ланцюга на першій стадії від 203 до 337 °С з максимумами при 226,3 і 302,2 °С (рис. 6.24, 6.25). Для композитів спостерігаються три піки деградації при 204,1; 250,1 та 372,6 °С (рис. 6.24, 6.25). Діапазон температур деградації ПС стає ширшим порівняно з вихідним пектином. Кількість фізично адсорбованої води в композиті менше, ніж у вихідному пектині. Розкладання пектину АРА103 починається при нижчих температурах, ніж характерні для пектину FB300. Пік деструкції пектину в композитах дещо зміщений у бік зниження температури.

Тепловий вплив на деградацію полісахаридів можна оцінити за даними ДСК (рис. 6.26, 6.27). Слабкий ендотермічний пік між 50 і 150 °С з максимумом приблизно 100 °С можна пояснити десорбцією інтактною води. Термодеградація полісахаридів зазвичай супроводжується екзотермічним ефектом. Типові криві ДСК (рис. 6.26) показують три основні піки при термічному аналізі альгінату натрію та хітозану та два піки для агару. Примітно, що інтенсивні піки, наявні для вихідного (об'ємного) альгінату натрію на кривій ДСК при 583,6 °С (рис. 6.26а) та кривій ДТГ при 580,7 °С (рис. 6.24а), сильно змінені для композитного нГАП/АН: пік ДСК зникає (рис. 6.26в), а пік ДТГ має значно меншу інтенсивність і зміщується до 672,7 °С (рис. 6.24в). Подібні закономірності спостерігаються і для інших композитів нГАП/ПС: піки високих температур, наявні на кривих ДСК для об'ємного агару при 460,7 °С (рис. 6.26а), для об'ємного пектину FB300 при 746,7 і 586,6 °С, для об'ємного пектину АРА103 при 593,3 °С (рис. 6.27а) не спостерігаються на кривих ДСК для відповідних композитів з нГАП/ПС (рис. 6.27в, 6.27в). У випадку хітозану всі піки кривої ДСК вихідного полісахариду проявляються на кривій ДСК для композиту нГАП/хітозан, але зміщені до нижчих температур (рис. 6.27в). На

кривих ДТГ композитів нГАП/агар та нГАП/FB300 спостерігається зсув у бік нижчих температур для високотемпературних піків порівняно з кривими ДТГ для початкових полісахаридів. Пік ДТГ для об'ємного агару при 457,5 °С змістився до 381,2 °С для нГАП/агар, пік на кривій ДТГ для пектину FB300 при 737,8 °С зник на кривій ДТГ для композиту, а пік при 564,6 °С змістився до 504,4 °С. Піки ДТГ дещо змістилися порівняно з вихідними пектинами і для композитів нГАП/АРА103 (рис. 6.28). Такі особливості показують, що сильна взаємодія ПС з нГАП призводить до значної зміни теплових властивостей ПС при включенні в композити. При температурах вище 150 °С на рис. 6.28 спостерігаються численні екзотермічні піки деградації пектину FB300, при цьому розділення піків не є чітким, що вказує на складність та різноманітність процесів деградації, тоді як для пектину АРА103 чітко вирізняється основний пік при 436 °С.

6.3.4. Адсорбція Sr(II) на композитах нSiO₂/ПС та нГАП/ПС

Адсорбцію іонів Sr (II) на межі розділу композит/електроліт в залежності від рН розчину визначали радіоізотопним методом. Вихідні розчини готувалися з Sr(NO₃)₂ (Merck, ч.д.а.). Іони Sr²⁺ перебувають у водних розчинах у негідролізованій формі до рН 10,5 оскільки Sr²⁺ не утворює малорозчинних оксидів або гідроксидів. Таким чином, іони Sr²⁺ зручні для вивчення адсорбції на поверхні композитів. Дослідження адсорбції Sr²⁺ на ГАП докладно описано в [824]. Адсорбція Sr²⁺ відбувається за участі поверхневих гідроксилів нГАП згідно іонообмінному механізму:



Початкова концентрація іонів Sr (II) становила 10⁻⁴ М. Як фоновий електроліт використовувався 0,001 М розчин NaCl, діапазон рН становив від 3 до 10. Вимірювання адсорбції доповнювали потенціометричним титруванням композитів у суспензіях та вимірюваннями електрофорезу. Вимірювання адсорбції проводили в термостатованій тефлоновій комірці при 25 °С. Для запобігання впливу CO₂ всі

потенціометричні вимірювання та адсорбційні експерименти проводились в атмосфері азоту. Значення рН вимірювали за допомогою набору скляних електродів REF 451 та каломельних електродів рНГ201-8. Радіоактивність розчинів до та після адсорбції вимірювали за допомогою рідинного сцинтиляційного лічильника LS 5000 TD Beckmann. Оскільки продуктом розпаду радіоактивного ^{90}Sr є теж радіоактивний ^{90}Y , для розрахунку радіоактивності ^{90}Sr вимірювання проводили двоканальним методом.

Порівняння адсорбції Sr (II) на композитах $\text{nSiO}_2\text{TMC35/ПС 2:1}$ (рис. 6.29) і nГАП/ПС 4:1 (рис. 6.30) показує, що при перерахуванні в мкмоль/м^2 адсорбція вища для композитів $\text{nSiO}_2\text{/ПС (2:1)}$, і залежить від морфології і питомої поверхні композитів, а також від природи ПС, що проявляється в особливостях рН-залежності.

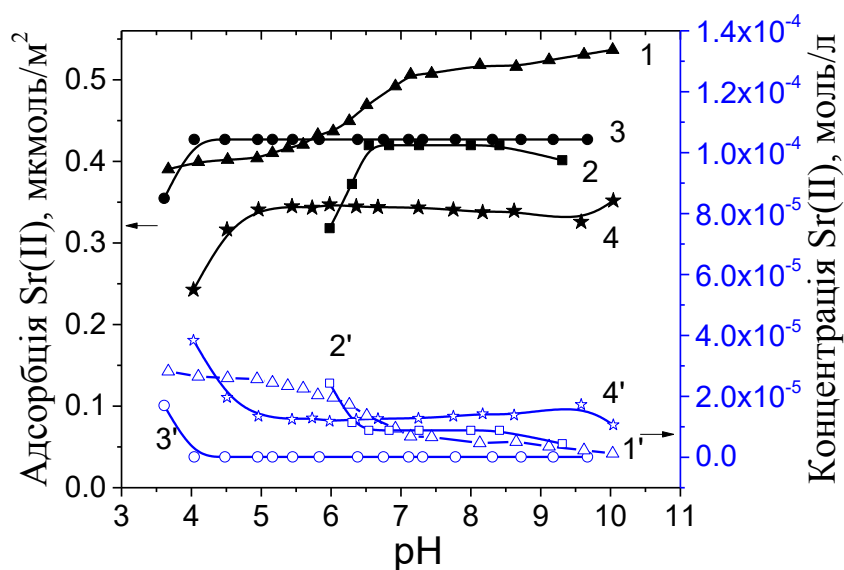


Рис. 6.29 Залежність адсорбції (криві 1-4) іонів Sr(II) з розчину з концентрацією $0,0001 \text{ M Sr(II)}$ та $0,001 \text{ M NaCl}$ та залишкової концентрації Sr(II) в розчині (криві 1'-4') від рН для композитів (1) $\text{nSiO}_2\text{TMC35/Хітозан}$, (2) $\text{nSiO}_2\text{TMC35/АН}$, (3) $\text{nSiO}_2\text{TMC35/Пектин АРА103}$, (4) $\text{nSiO}_2\text{TMC35/Пектин FB300}$

В кислому середовищі сорбція найбільша на пектинвмісних композитах, в той час як в нейтральному вищу сорбцію мають композити з альгінатом натрію, а в лужному – з агаром. Для композитів адсорбційна здатність щодо іонів Sr (II) вища

на 1 м² поверхні, ніж для вихідних нГАП, що робить ці композити перспективними для використання в якості адсорбентів для катіонів металів з водних середовищ.

Важливим параметром, який контролює процес адсорбції через іонізацію поверхневих функціональних груп та зміну складу розчину є рН. Рис. 6.30 демонструє залежності адсорбції Sr²⁺ від рН з 0,0001 М та розчинів Sr(NO₃)₂ на вихідних нГАП та композитах нГАП/ПС. Як видно, на вихідному нГАП спостерігається монотонне збільшення адсорбції Sr²⁺ із збільшенням рН через особливості гідролізу на поверхні гідроксиапатиту (рис. 6.30а).

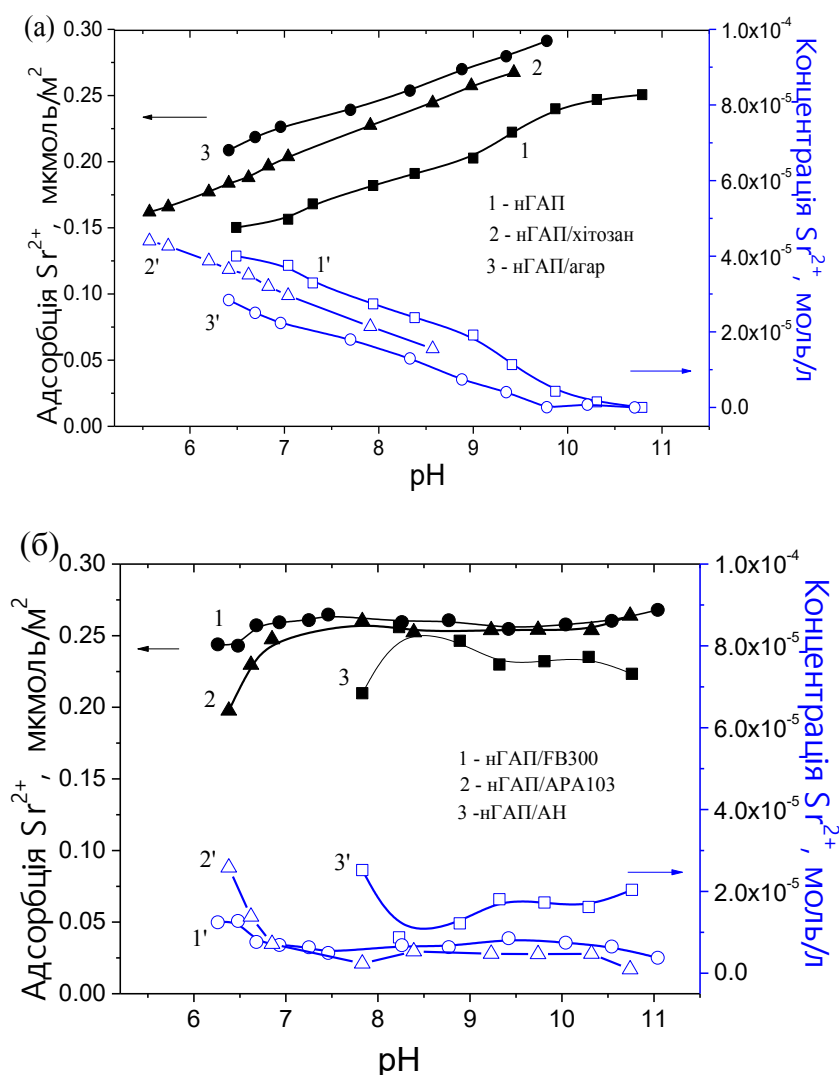
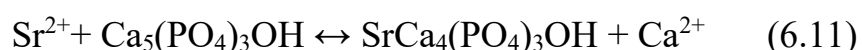


Рис. 6.30 Залежність від рН адсорбції іонів Sr²⁺ (криві 1-3) з 0,0001 М розчину Sr(NO₃)₂ в присутності 0,001 М розчину NaCl як фонового електроліту, і залишкові концентрації Sr²⁺ в розчині (криві 1'-3') для вихідного нГАП і композитів нГАП/хітозан, нГАП/агар, нГАП/ФВ300, нГАП/АРА103 і нГАП/АН (4:1)

В кислих розчинах на поверхні нГАП превалюють позитивно заряджені $=\text{CaOH}_2^+$ і нейтральні $=\text{POH}^0$ центри адсорбції. Під дією високих значень рН поверхня гідроксиапатиту депротонується, виділяючи в розчині іони H^+ і знижуючи рН розчинів. Тому в лужних розчинах на поверхні нГАП преобладають негативно заряджені $=\text{PO}^-$ і нейтральні $=\text{CaOH}^0$ центри адсорбції [182].

Адсорбція іонів Sr^{2+} на поверхні гідроксиапатиту може відбуватися шляхом обміну іонів Ca^{2+} у відповідності до реакції [824]:



Залежності адсорбції Sr^{2+} від рН для композитів з різними ПС дещо відмінні. Для нГАП/агар та нГАП/хітозан також спостерігається монотонна залежність адсорбції Sr^{2+} від рН, але адсорбція вища, ніж для вихідного нГАП. Високі значення адсорбції та невеликий залишок у розчині досягаються при рН більше 8 (рис. 6.30). Для композитів, що містять пектини, вищі значення адсорбції спостерігаються в кислотному діапазоні рН. У разі композитів нГАП/FB300 адсорбція Sr^{2+} при рН 6,5 досягає $0,25 \text{ мкмоль/м}^2$ (рис. 6.30б).

Рис. 6.31 та 6.32 демонструють порівняння значень адсорбції та залишкової концентрації іонів Sr^{2+} у розчині при рН 6,5; 8 та 9,5 для всіх розглянутих композитів нSiO₂ТМС35/ПС нГАП/ПС. Видно, що при рН 6,5 хорошу адсорбцію Sr^{2+} демонструє композит з вмістом пектину АРА103, тоді як при рН 8 максимальні значення адсорбції властиві нГАП/FB300, нГАП/АРА103 та нГАП/АН. При рН 9 максимальну адсорбцію демонструють композити, що містять агар та хітозан.

Для нГАП/ПС за участі взаємодій $\text{Sr}(\text{II})$ з нГАП і полісахаридами можуть реалізовуватися два механізми адсорбції. Окрім адсорбції на поверхні нГАП відбувається також адсорбція іонів металів на полісахаридах за участю карбоксильних груп пектину, агару і альгінату натрію та аміногруп в хітозані, які здатні до сильної електростатичної взаємодії з іонами металів [762-764, 759-760]. Отже, всі досліджувані композити демонструють адсорбційну здатність щодо $\text{Sr}(\text{II})$ вищу за адсорбційну здатність вихідного нГАП.

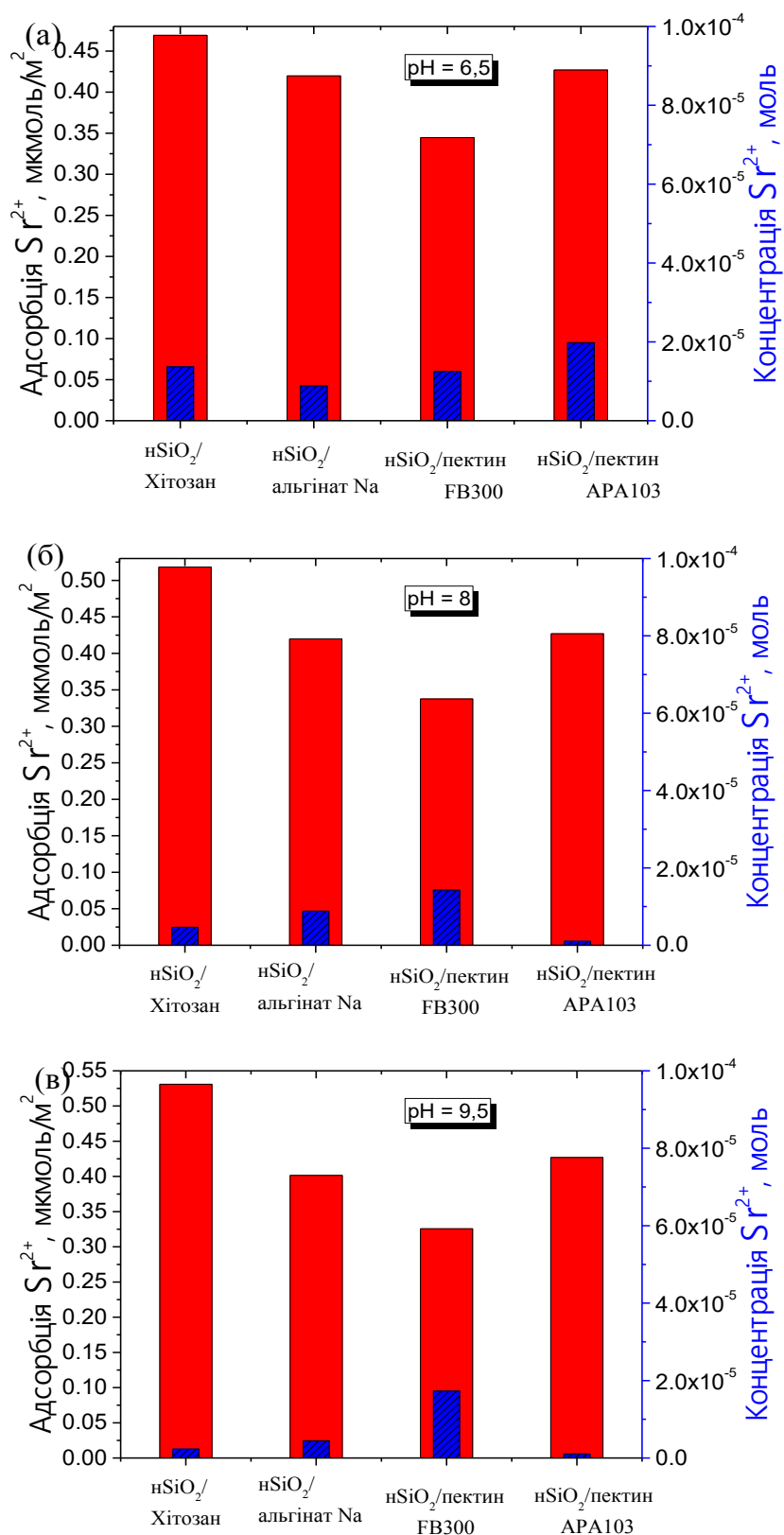


Рис. 6.31 Адсорбція (червоні) іонів Sr^{2+} з 0,0001 М розчинів в присутності 0,001 М NaCl , і залишкові концентрації Sr^{2+} в розчині (сині) для $\text{nSiO}_2/\text{ПС}$ (4:1) композитів при різних рН: (а) рН=6,5; (б) рН=8 і (в) рН=9,5

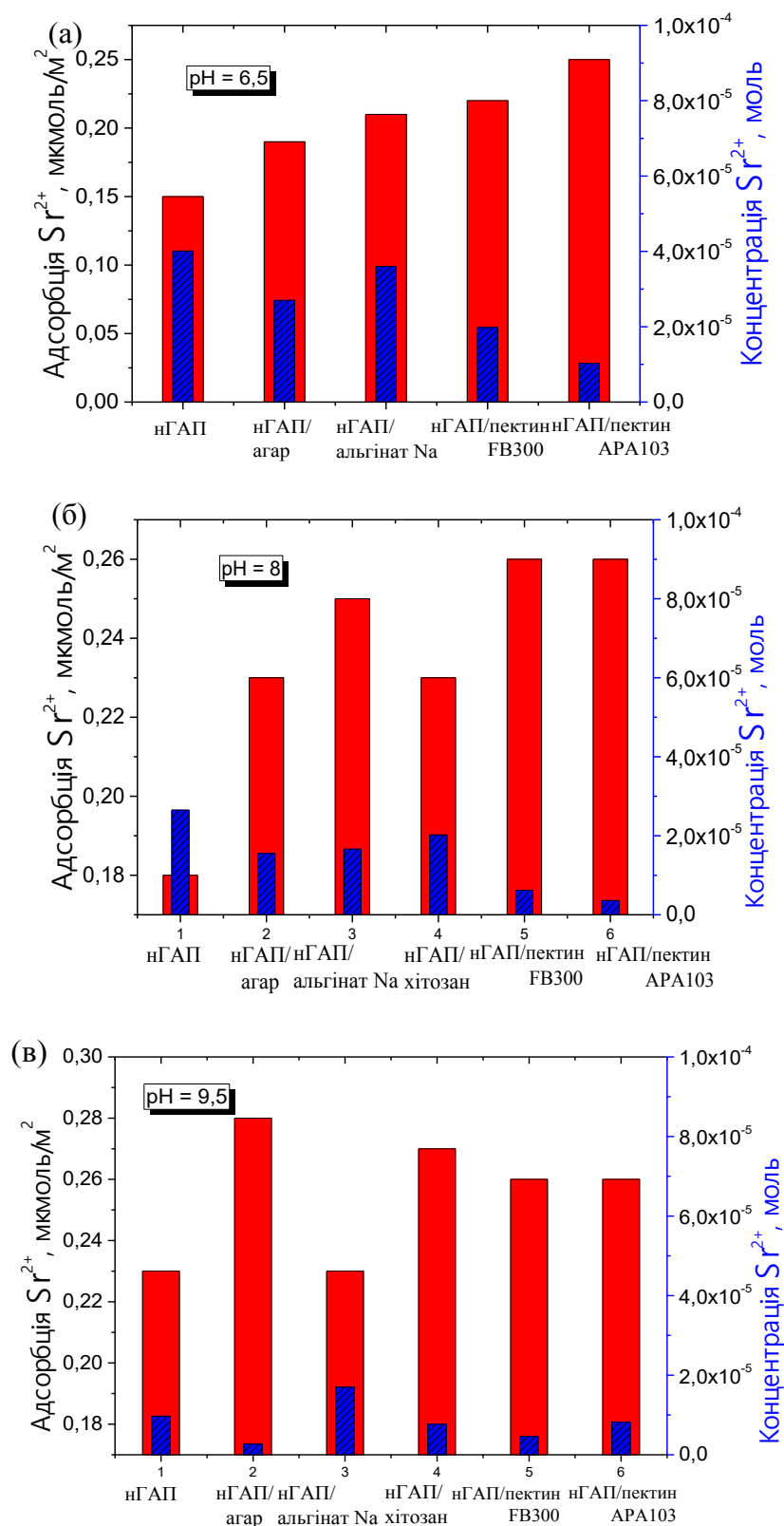


Рис. 6.32 Адсорбція іонів Sr^{2+} з 0,0001 М розчинів в присутності 0,001 М NaCl (червоні), і залишкові концентрації Sr^{2+} в розчині (сині) для вихідного нГАП і всіх нГАП/ПС (4:1) композитів при різних рН: (а) рН=6,5; (б) рН=8 і (в) рН=9,5

6.3.5. Дослідження адсорбційних властивостей гібридних композитів титанокремнезем/АН по відношенню до двозарядних катіонів металів

Змішаний титанокремнезем ST20 модифікували, застосовуючи розчини альгінату натрію (АН). Відповідну кількість ST20 змішували з 1 АН. Потім суміш по краплях додавали за допомогою перистальтичного насоса (тип PP1 B-05A, Zalimp) до 2 % розчину CaCl_2 зі швидкістю потоку 2,5 мл/хв. Гранули залишали в розчині CaCl_2 на 24 години. Потім їх кілька разів промивали дистильованою водою. Приготовлений композитний сорбент позначали як ST20-ALG.

Серію експериментів проводили при кімнатній температурі з додаванням 0,1 г сорбенту в колби Ерленмєєра з 20 мл серії розчинів з вмістом іонів Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) та Pb(II) при концентраціях в інтервалі 50-250 мг/л. Зразки струшували на механічному шейкері (тип Elpin Plus 357, Польща) від 1 до 240 хвилин (амплітуда 7, 180 хв⁻¹). Концентрації іонів металів вимірювали за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра Spectr AA 240 FS (Varian). Сорбцію іонів металів розраховували за стандартною процедурою. Для дослідження впливу кількості адсорбенту використовували 0,05 г, 0,1 г та 0,15 г ST20 або ST20-АН на 20 мл розчинів серій зразків. Початкова концентрація Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) та Pb(II) становила 100 мг/л. Вплив температури на сорбцію Cu(II) на ST20 та ST20-ALG вивчали при 20, 40 та 60 °С. Початкова концентрація Cu(II) становила 100 мг/л, а кількість адсорбенту - 0,1 г на 20 мл, тобто 5 г/л.

Відсоток адсорбції розраховували по різниці між кількістю іонів Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) та Pb(II) у вихідному розчині та після процесу сорбції. Досліджували також кінетику адсорбції у цих системах. Початкова концентрація іонів кожного металу становила 100 мг/л, а кількість адсорбенту становила 5 г/л. Стосовно Cu(II) досліджували адсорбцію з розчинів різних початкових концентрацій: 50-250 мг/л. рН розчинів вимірювали за допомогою рН-метра РНМ82.

Значення рН відіграє важливу роль щодо адсорбції різних іонів на оксидних поверхнях. Дослідження впливу рН на адсорбцію здійснювали в його діапазоні 2–6. Представлені на рис. 6.33 результати свідчать про збільшення адсорбції іонів всіх

досліджуваних металів із збільшенням значень рН від 2 до 6 на композиті ST20-ALG. Дослідження впливу рН на адсорбцію Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) показали, що для Pb(II) та Cd (II) в діапазоні рН 5–6 адсорбція перевищує 95 % і, отже, вихідні значення рН розчинів, який становили 5,5 для розчинів Cu(II), і 5,0 для розчинів Zn(II), Cd(II) і Pb(II) для поліпшення адсорбції не потребують додаткових коригувань і прийнятні як є.

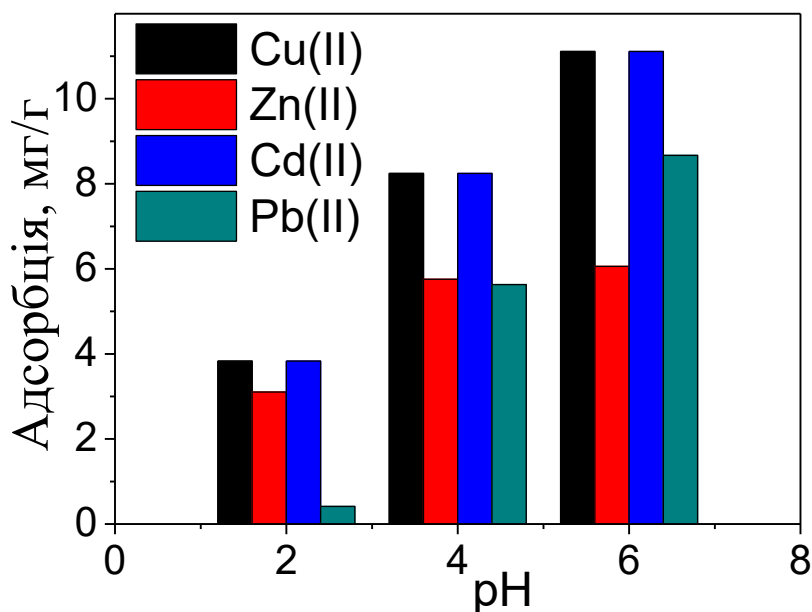


Рис. 6.33. Вплив рН на сорбцію Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) на ST20-АН

Для визначення характеру протікання адсорбції протягом часу контакту фаз до рівноваги використовувались різні дифузійні та кінетичні моделі (псевдо першого порядку [195], псевдо другого порядку [196, 197], внутрішньочастинкової дифузії [198] та моделі Еловича [199, 200]). Знання про швидкість процесу дає корисну інформацію про вплив адсорбції видів металів на ST20 та ST20-АН. Сорбцію Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) на ST20 в залежності від тривалості контакту фаз наведено на рис. 6.34. Зі збільшенням тривалості контакту адсорбційна здатність, а також відсоток сорбції збільшуються, згодом досягаючи рівноваги. Через 60 хвилин адсорбція іонів Cu(II) та Zn(II) досягає 80 %, а через 240 хв. досягає плато 99 %. Швидка сорбція Pb(II) на ST20 може бути ознакою превалювання хімічної сорбції. Параметри кінетичних моделей псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, дифузії всередині частинок та моделі Еловича

стосовно адсорбції Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) на ST20 наведені в табл. 6.4. Аналогічно для ST20-АН результати представлені в табл. 6.5. Модель псевдопершого порядку придатна лише у випадку дуже швидкого процесу адсорбції, тому вона не виявила відповідності результатам цих досліджень. Кінетична модель псевдодругого порядку для всіх досліджених іонів металів на ST20 виявила найкращу відповідність експериментальним результатам: $R^2 > 0,999$. Отже, лімітуюча стадія швидкості процесу адсорбції є хемосорбційною.

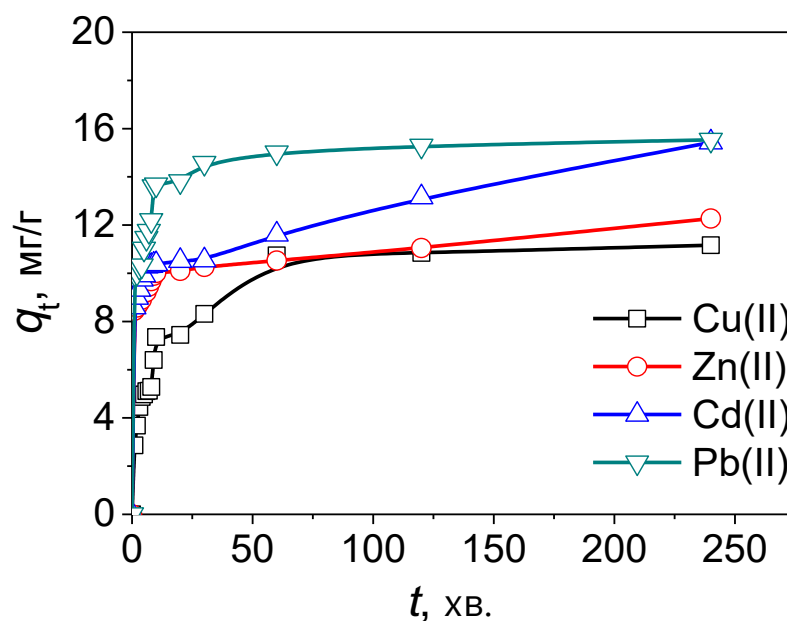


Рис. 6.34. Залежність кількості іонів Cu(II), Zn(II), Cd(II) і Pb(II), сорбованих на ST20, від часу

Аналіз залежності $q_t = f(t^{1/2})$ моделі внутрішньочастинкової дифузії (детально тут не висвітлюється), виявляє мультилінійність із трьома стадіями адсорбції. Достеменно відомо, що коли графік проходить через початок координат, стадією обмеження швидкості є лише дифузія всередині частинок. Експериментальні результати не відповідають цьому критерієві, отже процес адсорбції не є стадією, лімітуючою швидкість адсорбції. Згідно цій моделі швидкість першої стадії адсорбції обумовлюється дифузією іонів металу з розчину на зовнішню поверхню ST20, тобто швидкістю дифузії молекул розчиненої речовини з приповерхневого шару розчину. У випадках Cd(II) та Pb(II) перша стадія швидка. Друга стадія відповідає дифузії іонів металів в пори частинок ST20.

Таблиця 6.4

Кінетичні параметри сорбції іонів Cu(II), Zn(II), Cd(II) і Pb(II) на ST20

Модель	Параметр	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
ППП (1.24)	$q_{1,обчислене}$	8,85	7,28	4,91	8,84
	k_1	0,067	0,041	0,053	0,032
	$t_{1/2}$	0,008	0,012	0,018	0,019
	R^2	0,9321	0,9970	0,8691	0,8219
ПДП (1.25)	$q_{2,обчислене}$	9,26	12,10	10,71	15,62
	k_2	0,039	0,030	0,060	0,034
	h	3,365	4,334	6,860	8,406
	$t_{1/2}$	0,034	0,024	0,016	0,022
	R^2	0,9993	0,9990	0,9995	0,9999
ММД (1.26)	$k_{i1,МГ \cdot Г^{-1} \cdot ХВ^{-1/2}}$	1,29	1,67	1,65	1,27
	C_1	4,92	7,66	6,74	8,30
	R^2_1	0,9008	0,9614	0,9790	0,8754
	$k_{i2,МГ \cdot Г^{-1} \cdot ХВ^{-1/2}}$	0,82	0,20	0,26	0,35
	C_2	8,14	9,54	10,86	12,51
	R^2_2	0,9337	0,9179	0,9348	0,8393
	$k_{i3,МГ \cdot Г^{-1} \cdot ХВ^{-1/2}}$	0,23	0,13	0,08	0,09
	C_3	7,94	9,02	12,06	14,20
	R^2_3	0,9983	0,9696	0,9937	0,9204
ЄМ (1.27)	a	17,23	10,24	18,65	18,64
	b	0,57	1,47	1,30	0,77
	R^2	0,9494	0,9437	0,9311	0,8629

Примітки: ППП – псевдоперший порядок; ПДП – псевдодругий порядок; ММД – модель міжчастинкової дифузії, ЄМ – модель Єловича.

Таблиця 6.5

Кінетичні параметри сорбції іонів Cu(II), Zn(II), Cd(II) і Pb(II) на ST20-АН

Модель	Параметр	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
ППП (1.24)	$q_{1,обчислене}$	6,29	7,21	6,23	8,38
	k_1	0,022	0,003	0,028	0,001
	$t_{1/2}$	0,04	0,008	0,007	0,009
	R^2	0,9532	0,8573	0,9686	0,9387
ПДП (1.25)	$q_{2,обчислене}$	10,19	11,47	12,75	19,99
	k_2	0,020	0,013	0,034	0,063
	h	2,040	1,691	3,957	2,200
	$t_{1/2}$	0,002	0,0011	0,003	0,0032
	R^2	0,9913	0,9986	0,9984	1,0000
ММД (1.26)	$k_{i1,МГ \cdot Г^{-1} \cdot ХВ^{-1/2}}$	0,94	1,29	0,64	1,28
	C_1	3,25	1,92	5,84	3,95
	R^2_1	0,9532	0,9008	0,9399	0,9642
	$k_{i2,МГ \cdot Г^{-1} \cdot ХВ^{-1/2}}$	0,62	0,59	0,44	0,64
	C_2	4,27	5,02	6,65	16,25
	R^2_2	0,9142	0,7714	0,9489	0,8927
	$k_{i3,МГ \cdot Г^{-1} \cdot ХВ^{-1/2}}$	0,54	0,23	0,49	0,03
	C_3	4,67	7,94	6,12	19,50
ЄМ (1.27)	a	8,12	7,45	5,97	9,79
	b	0,59	0,57	0,75	0,64
	R^2	0,9516	0,9494	0,9123	0,8688

Примітки: ППП – псевдоперший порядок; ПДП – псевдодругий порядок; ММД – модель міжчастинкової дифузії, ЄМ – модель Єловича.

Швидкість третьої стадії обумовлюється дифузією в найдрібніші доступні пори всередині частинок. Максимальна адсорбція досягається, коли дифузія всередині частинок припиняється. Внаслідок того, що коефіцієнти кореляції моделі внутрішньочастинкової дифузії нижчі, ніж для ППП та ПДП, ця модель не підходить для пояснення природи досліджуваного процесу. Щодо моделі Еловича, то параметри $(1/b)$ та $(1/b)\ln(ab)$, обчислені з нахилу та перетину ліній залежності q_t від $\ln(t)$, також наведені в табл. 6.4 та 6.5. Коефіцієнти кореляції для іонів всіх досліджених металів знайдені в межах 0,893-0,949 для ST20 та 0,869-0,952 для ST20-АН, що свідчить про невідповідність цієї моделі характеру адсорбції іонів металів на ST20.

Вплив співіснуючих аніонів. Вивчаючи явища адсорбції катіонів, необхідно зважати на сукупний іонний склад розчину, оскільки співіснуючі аніони залежно від їх виду можуть або сприяти адсорбції катіонів, або зменшувати її. Оскільки суттєвість такого впливу на адсорбцію катіонів не дозволяє ним знехтувати, то досліджували також вплив на адсорбцію Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) на ST20-ALG співіснуючих іонів Cl⁻ та NO₃⁻ у концентрації 100 мг/л. У цих експериментах розчини 100 мг/л Me(II), що містять додані інтерферуючі іони, струшували з ST20-ALG протягом 240 хв. З рис. 6.35 видно, що при адсорбції різних катіонів додавання аніонів Cl⁻ та NO₃⁻ спричиняє різний вплив.

Зокрема, у випадку адсорбції Zn(II) додавання Cl⁻ та NO₃⁻ практично не змінює максимальної величини адсорбції. У випадку адсорбції Cu(II) додавання обох аніонів зменшує адсорбційну здатність, хоча і в різній мірі: ефект NO₃⁻ відносно незначний, але вплив Cl⁻ дуже помітний. Вплив NO₃⁻ на адсорбцію Cd(II) та Pb(II) відсутній, тоді як у присутності Cl⁻ адсорбційна здатність помітно зменшується. Такі закономірності виявляють складність процесу адсорбції катіонів на поверхні адсорбентів, та необхідність врахування таких факторів, як наявність та концентрація індиферентних та неіндиферентних електролітів, що впливають на процеси як зміною поверхневого заряду адсорбентів, так і структурними змінами ПЕШ, а також можуть впливати і на дифузію.

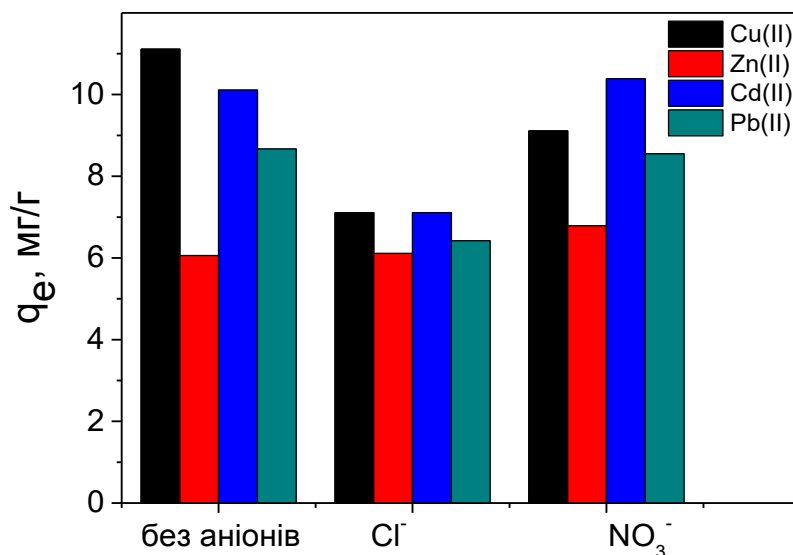


Рис. 6.35. Сумісний вплив іонів на сорбцію Cu (II), Zn (II), Cd (II) та Pb (II) на ST20-АН

Таким чином, було досліджено кінетику сорбції різних катіонів Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) було досліджено на композитах складу ST20/альгінат натрію. Показано, що на сорбцію іонів Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) переважно впливає комплекс факторів, а саме початкова концентрація металу, рН, дозування сорбенту та часу контакту фаз. Дослідження показує, що модифікування титанокремнезему альгінатом натрію призводить до незначного зменшення питомої поверхні, але підвищення спорідненості до іонів важких металів, таких як Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II). Згідно отриманим коефіцієнтам кореляції адсорбція катіонів відповідає ізотермі Ленгмюра, і рівноважні значення максимальної адсорбції вищі для композиту ST20-АН. Дослідження кінетики адсорбції показало, що зі збільшенням часу контакту адсорбція різко зростає в перші 10 хв., досягає 80 % за 60 хв., а згодом досягає плато рівноваги 99 % за 240 хв. Порівняння різних моделей інтерпретації даних кінетичної адсорбції показало, що найбільш адекватною моделлю для обох типів адсорбентів (неорганічного ST20 та органо-неорганічного ST20-ALG) є кінетична модель псевдодругого порядку: для іонів кожного металу на ST20 вона забезпечує найкращу придатність ($R_2 > 0,9990$). Це вказує на те, що швидкість протікання процесу адсорбції обмежує саме стадія сорбції. Крім того, аналіз кінетичних даних за допомогою моделі внутрішньочастинкової дифузії

показав, що швидкість адсорбції обмежує не тільки стадія сорбції, але й стадія дифузії іонів металу від розчину до зовнішньої поверхні та проникнення в пори адсорбенту. Співіснуючі аніони Cl^- та NO_3^- різняться впливом на сорбцію досліджуваних іонів металів. Так, адсорбція Cu(II) зменшується за наявності обох співіснуючих іонів Cl^- та NO_3^- ; NO_3^- не чинить жодного впливу на сорбцію Cd(II) та Pb(II) ; тоді як присутність іонів Cl^- знижує адсорбцію; а вплив співіснуючих іонів на сорбцію Zn(II) взагалі відсутній.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ:

В роботі вперше з єдиних позицій встановлені закономірності взаємозв'язку між умовами синтезу, структурою та фізико-хімічними властивостями індивідуальних та змішаних наноксидів металів та кремнію на межі розподілу фаз наноксид/дисперсійне середовище та наноксид/полімер; виявлено основні фактори, які визначають електрокінетичні та структурно-механічні властивості, агрегативну та седиментаційну стабільність гідродисперсій наноксидів в присутності полімерів та електролітів, впливають на взаємодію їх поверхні з полярними та неполярними рідинами та визначають структурні та функціональні властивості гібридних композитів складу наноксид/полімер.

1. Системним дослідженням електроповерхневих властивостей змішаних оксидів металів та кремнію та їх впливу на електрокінетичні властивості та структуроутворення в гідродисперсіях показано, що формування поверхневого заряду (σ_0) в водному середовищі залежить від структури змішаних оксидів, а саме від наявності поверхневих ділянок зі структурою індивідуальних оксидів або твердих розчинів, які визначають концентрацію та кислотні властивості поверхневих ОН-груп. Виявлено, що σ_0 пірогенних бінарних оксидів з великим вмістом другого оксиду більша за σ_0 індивідуальних оксидів внаслідок більшої кислотності місткових груп на їх поверхні. Для змішаних оксидів, синтезованих методом осадження на SiO_2 гостьового оксиду з'ясовано, що характерним є адитивний вплив на електроповерхневі властивості, який залежить від розподілення фази другого оксиду на поверхні SiO_2 . Оксиди Zn та Mn можуть формувати структуру твердого розчину, в той час як оксиди Ni та Co формують окрему фазу з розміром кристалітів 11-13 нм.

2. За допомогою сучасних фізико-хімічних методів досліджень впливу водорозчинних неіоногенних полімерів, ПАР, індиферентних та неіндиферентних електролітів на структуроутворення в гідродисперсіях $n\text{SiO}_2$ і виявлено комплексний ефект молекулярної маси (M_w) та природи функціональних груп полімерів на адсорбцію, седиментаційну стабільність та реологічні властивості

дисперсій. Згідно розглянутим в роботі механізмам стабілізації та флокуляції наноксидів в присутності водорозчинних неіоногенних полімерів та ПАР (етонію) в гідродисперсіях показано, що вирішальну роль має концентраційний фактор, який забезпечує різні умови для адсорбційної взаємодії полімеру та ПАР з наночастинками: створення місткових зв'язків через адсорбцію полімеру на різних частинках при низьких $C_{\text{полім}}$ (до 50-70 % адсорбційного моношару) та високих $C_{\text{тв.фази}}$ або формування щільного адсорбційного шару навколо частинок при високих $C_{\text{полім}}$, що сприяє стеричній стабілізації. Показано, що функціональні групи та M_w полімерів визначають їх конформацію в адсорбційному шарі та здатність до міжмолекулярної взаємодії після повного покриття поверхні $n\text{SiO}_2$, а саме для ПВП та ПОЕ взаємодії полімер-полімер слабші за взаємодії з поверхнею SiO_2 з утворенням водневих зв'язків $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ чи $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{CH}_2)_2<$, в той час як для ПВС характерні міцні водневі зв'язки полімер-полімер за рахунок наявності С-ОН груп, що призводить до гелеутворення в дисперсіях $n\text{SiO}_2$. Виявлено, що індиферентні електроліти призводять до коагуляції частинок SiO_2 в дальньому енергетичному мінімумі, що відображається у збільшенні гідродинамічного розміру агрегатів при невисоких C_{SiO_2} та підвищенню в'язкості дисперсій при високих C_{SiO_2} . Для досліджених хлоридів вплив посилюється в ряду катіонів: $\text{Li}^+<\text{Na}^+<\text{K}^+<\text{Ca}^{2+}<\text{Mg}^{2+}$, який відповідає збільшенню радіусу та зменшенню гідратної оболонки, а вплив аніонів на збільшення в'язкості відповідає збільшенню гідратної оболонки в ряду $\text{I}^-<\text{NO}_3^-<\text{Cl}^-$ для солей Na.

3. Визначено особливості взаємодії змішаних наноксидів з водою та іншими рідинами різної природи (ТЕА, ацетонітрил, ізопропанол) здатними до полярних взаємодій та неполярними вуглеводнями (декан, гексан) при імерсійному змочуванні. Методом мікрокалориметрії показано, що всі змішані наноксиди мають гідрофільні властивості, які визначаються розподілом оксидних фаз та формуванням на поверхні структури твердого розчину з утворенням місткових груп $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$, що мають більшу полярність і відповідно гідрофільність, ніж термінальні ОН-групи. Для потрійних та бінарних пірогенних змішаних оксидів з

високим вмістом TiO_2 та для осадженого ZnO/SiO_2 спостерігається підвищення гідрофільності порівняно з індивідуальними: K_h таких ЗОНК вище, ніж для окремих оксидів. З'ясовано, що модифікування nSiO_2 з заміщенням полярних Si-OH на неполярні ТМС приводить до лінійного зменшення теплот змочування ТЕА, ізопропанолом, ацетонітрилом зі збільшенням ступеню модифікування ТМС, внаслідок їх здатності до полярних та донорно-акцепторних взаємодій з поверхневими OH -групами, в той час як на теплоти змочування неполярними гексаном та n -деканом ступінь модифікування не впливає, їх взаємодія відбувається тільки за рахунок сил ван дер Ваальса. Модифікування поверхні SiO_2 полімерами в залежності від їх структури може як підвищувати гідрофільність (ПВП, ПВС), так і зменшувати її (ПОЕ, ПДМС). Модифікування поверхні ТМС-групами зі ступенем покриття $> 0,7$ або ПДМС з концентрацією > 10 % мас. призводить до гідрофобізації поверхні nSiO_2 зі збереженням високої дисперсності, що дозволяє отримати ефективні загущувачі гідрофобних середовищ. Теплота змочування водою nSiO_2 зі ступенем покриття ТМС $> 0,7$ нижча, ніж насиченими вуглеводнями, що пов'язано з високою взаємною спорідненістю молекул води та низькою здатністю до неполярних взаємодій і підтверджує адекватність оцінки гідрофільних властивостей за допомогою індексу гідрофільності Ребіндера K_h .

4. Синтезовано гідрофобні композити $\text{nSiO}_2/\text{ПДМС}$ з використанням ПДМС з різною довжиною макромолекул методами хімічного щеплення ПДМС до поверхні SiO_2 та адсорбційним модифікуванням з розчину ПДМС в гексані. Комплексним дослідженням залежності структури $\text{nSiO}_2/\text{ПДМС}$ композитів і молекулярної динаміки міжфазового полімерного шару в залежності від співвідношення компонентів, довжини макромолекул та методу модифікування показано, що при прищепленні коротких ланцюгів ПДМС, одержаних розривом макромолекули за допомогою диметилкарбонату, утворюється міжфазний шар жорсткої фракції аморфного полімеру в композиті, в той час як при фізичній адсорбції формується рухома фракція, яка проявляє властивості незв'язаного об'ємного полімеру.

5. Новий ефективний спосіб керування властивостями макро- та мікрозмочування гідрофобної поверхні плівок шляхом варіювання рельєфу за

допомогою модифікування нано- та мікрочастинками SiO_2 було запропоновано та реалізовано при синтезі наповнених силоксанових та полістирольних плівок. При дослідженні можливостей використання нано- та мікрочастинок як наповнювачів та їх впливу на структуру та гідрофобні властивості плівкових покриттів було визначено, що (i) модифікування силоксанових плівок наночастинками SiO_2 дозволяє отримати комбіновану шорсткість поверхні як на мікро- так і на нанорівні, що забезпечує супергідрофобні властивості плівок; (ii) попереднє модифікування поверхні nSiO_2 гідрофобними групами або полімерами змінює його розподіл в плівці та рельєф поверхні наповнених полістирольних плівок, що визначає їх гідрофобні властивості; модифікування силоксанових плівок мікрочастинками SiO_2 призводить до помітного збільшення шорсткості поверхні та супергідрофобності при невисокому вмісті наповнювача (55 – 110 мг/мл в суміші для синтезу).

6. Комплексними дослідженнями взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями полі(НІПАА) гібридних гідрогелів показано ефективність використання наночастинок композиту магнетит/лапоніт (МЛАП) як зшиваючого агенту, здатного надавати магніточутливість, покращувати здатність до набухання та термочутливість і підвищувати поглинальну здатність до 5-фторурацилу. Враховуючи різкий фазовий перехід при фізіологічних температурах (32-36 °C), підвищений ступінь рівноважного набухання, кооперативність дегідратації, посилену поглинальну здатність та магніточутливість, розроблені композитні гідрогелі з контрольованою багатофункціональністю можуть бути перспективними матеріалами в біомедичних застосуваннях як носії для контрольованої доставки і вивільнення фармацевтичних речовин/біомолекул, та системи для магнітної гіпертермії рідини, а також у вигляді магнітних сорбентів.

7. На основі аналізу впливу адсорбційної взаємодії між природними полімерами та неорганічними наночастинками на структурні та функціональні властивості запропоновано та реалізовано синтез композитів на основі nSiO_2 , титанокремнезему, наногідроксиапатиту та полісахаридів (ПС: альгінат натрію, хітозан, агар, низько- та високоетерификовані пектини) з підвищеною сорбційною

активністю по відношенню до іонів металів з водних середовищ. Ефективність таких сорбентів, обумовлену наявністю функціональних груп ПС, здатних до електростатичної або комплексної взаємодії з катіонами металів, та мезопористою структурою з високою питомою поверхнею композитів, доведено по відношенню до сорбції Sr(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) з водних розчинів. Порівняння структури та адсорбційної здатності по відношенню до Sr(II) композитів з різним співвідношенням компонентів показало, що вона найвища для композитів SiO₂/ПС (2:1) та нГАП/ПС (4:1), і залежить від морфології, $S_{\text{БЕТ}}$, а також від природи полісахариду, що проявляється в особливостях рН-залежності. В кислому середовищі найбільша сорбція відбувається на пектинвмісних композитах, тоді як в нейтральному максимальна сорбція притаманна композитам з альгінатом натрію, а в лужному – з агаром. Дослідження кінетики адсорбції Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) та їх ізотерм на композиті ST20/АН показало, що адсорбція різко зростає в перші 10 хв. і досягає плато рівноваги 99 % за 240 хв., а найбільш адекватною для композиту є кінетична модель псевдодругого порядку.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Centi G. and Perathoner S. Mixed-Metal Oxides. *Comprehensive Inorganic Chemistry II.* / ed. J. Reedijk, K. Poeppelmeier. University of Messina, Messina, Italy: Elsevier, 2013. P. 153–184.
2. Anbusagar N.R.R., Palanikumar K., Ponshanmugakumar A. Preparation and properties of nanopolymer advanced composites: A review. Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. / ed. M. Jawaid, M.M. Khan. Woodhead Publishing, 2018. P. 27–73. DOI: 10.1016/B978-0-08-102262-7.00002-7.
3. Chowdappa P., Gowda S. Nanotechnology in crop protection: status and scope. *Pest Manag Hortic Ecosyst.* 2013. **19** (2). P. 131–151.
4. Application of Nanotechnology to Enhance the Nutrient Quality of Food Crops and Agricultural Production (Chapter 20). / P. Mishra et al. *Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganisms: Concepts and Controversies: Volume 1.* / ed. D.K. Tripathi et al. Academic Press, 2018. P. 453–472. DOI: 10.1016/B978-0-12-811487-2.00020-7.
5. Nanotechnologies in the food industry – Recent developments, risks and regulation. / M. Cushen et al. *Trends in Food Science & Technology.* 2012. **24**(1). P. 30–46. DOI: 10.1016/j.tifs.2011.10.006.
6. Sustainability and environmental ethics for the application of engineered nanoparticles. / A.T. Basha et al. *Environmental Science & Policy.* 2020. **103**. P. 85–98. DOI: 10.1016/j.envsci.2019.10.013.
7. Coles D., Frewer L.J. Nanotechnology applied to European food production – A review of ethical and regulatory issues. *Trends in Food Science & Technology.* 2013. **34**(1). P. 32–43.
8. Surface Effects in Magnetic Nanoparticles. / Ed. D. Fiorani. Rome, Italy: Springer Science+Business Media, 2005. 308 p.
9. Ashik U.P.M., Kudo S. and Hayashi J. An Overview of Metal Oxide Nanostructures (Chapter 2). *Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Advances and*

- Key Technologies* / ed. S.M. Bhagyaraj et al. India: Elsevier, 2018. P. 19–57.
DOI: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00002-6
10. Metal oxide catalysis / Eds. S.D. Jackson, J.S.J Hargreaves. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 885 p.
 11. Reddy B.M. Ch. 8. Redox properties of metal oxides. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. / Ed. J.L.G. Fierro. Florida, USA: CRC Press, 2006. P. 215–246.
 12. Noguera C. Physics and chemistry at oxide surfaces. Cambridge, UK: University Press, 1996. 239 p.
 13. Cobalt–nickel mixed oxide surface: A promising adsorbent for the removal of PR dye from water. / A.-N. Chowdhury et al. *Appl Surf Sci*. 2010. **256**. P. 3718–3724. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.01.013.
 14. Comparison of adsorption properties of $Mg_xO_y-SiO_2$ and $Zn_xO_y-SiO_2$ in the mixed oxide-poly(vinyl alcohol) system. / M. Wiśniewska et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Asp*. 2016. **492**. P. 12–18. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.12.013.
 15. Arandiyan H.R., Parvari M. Studies on mixed metal oxides solid solutions as heterogeneous catalysts. *Braz J Chem Eng*. 2009. **26**. P. 63–74. DOI: 10.1590/S0104-66322009000100007.
 16. Structural characteristics of mixed oxides MO_x/SiO_2 affecting photocatalytic decomposition of methylene blue. / V. Gun'ko et al. *Appl Surf Sci*. 2012. **258**. P. 6288–6296. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.025.
 17. Mn-promoted hydrogenation of microalgae (*Chlorococcum* sp.) to 1,2-propanediol and ethylene glycol over Ni-ZnO catalysts. / G. Miao et al. *Appl Catal A: General*. 2018. **565**. P. 34–45. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.07.042
 18. Tanaka H., Boulinguez M., Vrinat M. Hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene and gas oil on various Co·Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Catal Today*. 1996. **29**. 209. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00271-5.

19. Dielectric properties and thermal destruction of poly(dimethylsiloxane)/Fe₂O₃/SiO₂nanocomposites. / M.V. Galaburda et al. *App Surf Sci.* 2014. **305**. P. 67-76. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.162.
20. Interaction of poly(ethylene glycol) with fumed silica and alumina/silica/titania. / P. Klonos et al. *Colloids and Surfaces A: PhysicochemEng Asp.* 2010. **360**. P. 220-231. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.002.
21. Effects of molecular weight below the entanglement threshold on interfacial nanoparticles/polymer dynamics. / P. Klonos et al. *Macromol.* 2016. **49**. P. 9457-9473. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01931.
22. Bartholomew C. H., Farrauto R. J. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd ed.; John Wiley and Sons: New York, 2006. 994 p.
23. Metal Oxides. Chemistry and Applications. / ed. J.L.G. Fierro. CRC Press: Boca Raton, FL, 2006. 808 p.
24. Metal Oxide Catalysis (Two Volumes) / eds. S.D.Jackson, J.S.J. Hargreaves. Wiley-VCH: Weinheim, 2009. 885 p.
25. Silica-supported Fe-Mo-O catalysts for selective oxidation of propylene glycol. / D.Y. Ebert et al. *Catalysis Today.* 2019. **333**. P. 133-139. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.029.
26. Highly dispersed silica-supported ceria–zirconia nanocomposites: Preparation and characterization / I. Sulym et al. *Surf Int.* 2016. **5**. P. 8-14. DOI: 10.1016/j.surfin.2016.08.001.
27. Synthesis and characterization of Fe₂O₃/SiO₂nanocomposites. / V.M. Bogatyrev et al. *J Colloid Interface Sci.* 2009. **338**. P. 376-388. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.06.044
28. Tomishige K., Nakagawa Y., Tamura M. Design of supported metal catalysts modified with metal oxides for hydrodeoxygenation of biomass-related molecules. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* 2020. **22**. P. 13–21. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.11.003.

29. Metal ion and contaminant sorption onto aluminium oxide-based materials: A review and future research. / A. Islam et al. *J Environmental Chemical Engineering*. **6**. P. 6853–6869. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.045.
30. Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu (II), phosphates and selected pesticides / P. Janoš et al. *Reactive and Functional Polymers*. 2013. **73**. P. 46–52. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.09.001.
31. Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica-alumina oxide. / M. Wawrzekiewicz et al. *Powder Technol.* 2015. **278**. P. 306–315
32. Advanced Functional Nanostructures based on Magnetic Iron Oxide Nanomaterials for Water Remediation: A Review. / A.G. Leonel et al. *Water Research*. 2021. **190**. 116693. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116693
33. Toxicity and remediation of pharmaceuticals and pesticides using metal oxides and carbon nanomaterials. / Z. Fallah et al. *Chemosphere*. 2021. 130055. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130055.
34. Khan S.H., Pathak B. Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. **13**. 100290. DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100290.
35. Basheer A.A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *J Mol Liq*. 2018. **261**. P. 583–593.
36. Comparison of adsorption affinity of anionic polyacrylamide for nanostructured silica-titania mixed oxides. / M. Wiśniewska et al. *J Mol Liq*. 2018. **258**. P. 27–33.
37. Adsorption mechanism of poly(vinyl alcohol) at the mixed oxide $\text{Cu}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$ /aqueous solution interface. / M. Wiśniewska et al. *App Surf Sci*. 2015. **356**. P. 905–910.
38. Morphology and molecular dynamics investigation of low molecular weight PDMS adsorbed onto Stöber, fumed, and sol-gel silica nanoparticles. / P. Klonos et al. *Polymer*. 2018. **148**. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.019.

39. An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multidimensional filler system: A state of art review / N.D. Badgayan et al. *Materials Today: Proceedings*. 2020. **24**. P. 422–431. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.294.
40. Study of nano-fillers embedded in polymer matrix composites to enhance its properties – A review. / S.S. Kartik et al. *Materials Today: Proceedings*. 2020. **26**. P. 3024–3029. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.629.
41. Structural and hydrophobic–hydrophilic properties of nanosilica/zirconia alone and with adsorbed PDMS. / I.Y. Sulym et al. *App Surf Sci*. **258**. P. 270–277.
42. NiO-SiO₂ sol-gel nanocomposite films for optical gas sensor. / A. Martucci et al. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2003. **26**. P. 993-996. DOI: 10.1023/A:1020717614995.
43. NiO–silica based nanostructured materials obtained by microemulsion assisted sol–gel procedure. / M. Mihaly et al. *Mater Res Bull*. 2011. **46**. P. 1746-1753. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.05.031.
44. CVD-zirconia on fumed silica and silica gel / M.V. Borysenko et al. *Appl Surf Sci*. 2005. 242. P. 1–12.
45. CVD-germania on pyrogenic silica. / V.M. Gun'ko et al. *Langmuir*. 1997. **13**. P. 250–259.
46. CVD-titania on fumed silica substrate. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci*. 1998. **198**. P. 141–156
47. Barthel H., Rosch L., Weis J. Fumed silica - production, properties, and applications. *Organosilicon chemistry II. From molecules to materials* / Eds. N. Auner, J. Weis. Weinheim: VCH, 1996. P. 761–778.
48. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. / V.M. Gun'ko et al. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016. **235**. P. 108–189. DOI: 10.1016/j.cis.2016.06.003
49. Comparative characterization of polymethylsiloxane hydrogel and silylated fumed silica and silica gel. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci*. 2007. **308**: 142.

50. Interfacial phenomena at a surface of partially silylated nanosilica. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2014. 434. P. 28–39. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.08.008
51. Silica-supported ceria–zirconia and titania–zirconia nanocomposites: Structural characteristics and electro-surface properties. I.Sulym et al. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2015. 482. P. 631–638. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.07.015
52. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. Surfactant science series. Boca Raton: CRC Press, 2013. V. 154. 1031 p. DOI: 10.1201/b14202
53. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. / V.M. Gun'ko et al. *Surface.* 2019. 26. P. 2617–5975. DOI: 10.15407/Surface.2019.11.003
54. Morphology and surface properties of fumed silicas. / V.M. Gun'ko et al. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **289**. P. 427–445. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.05.051
55. TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena. / V.M. Gun'ko et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. **131**. P. 1–89. DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.001
56. Surface electric and titration behaviour of fumed oxides. / V.M. Gun'ko et al. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2004. **240**. P. 9–25. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.03.014
57. Aqueous suspensions of fumed silica and adsorption of proteins. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 1997. **192**. P. 166–178.
58. Photon correlation spectroscopy investigations of proteins. / V.M. Gun'ko et al. *Adv Colloid Interface Sci.* 2003. **105**. P. 201–328. DOI:10.1016/s0001-8686(03)00091-5.
59. Айлер Р.К. Химия кремнезема: Пер. с англ. в 2 т. М.: Мир, 1982. Т. 1. 416 с.; Т. 2. 712 с.
60. Прянишников В.П. Система кремнезема. Л.: Стройиздат, 1971. 238 с.

61. Кремнеземы в медицине и биологии: сб. науч. тр. / Ред. А.А. Чуйко. Киев–Ставрополь. 1993. 259 с.
62. Химия поверхности кремнезема / Ред. А.А. Чуйко. К.: УкрИНТЭИ, 2001. Т.1, Ч.1. 736 с., Ч.2. 500 с.
63. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Ред. Г.В. Лисичкин. М.: Химия, 1986. 248 с.
64. Химия привитых поверхностных соединений. / Ред. Г.В. Лисичкин. М.: Физматлит, 2003. 589 с.
65. The surface properties of silicas / Ed. A.P. Legrand. NY: Wiley, 1998. 494 p.
66. Aerosil® – Fumed Silica. Technical overview. [Электронный ресурс]: Evonik Industries, Hanau. Режим доступа: <https://www.silica-specialist.com/product/silica/en/service-center/downloads/pages/downloads-technical-powder.aspx> (дата звернення: 04.01.2021).
67. Technical bulletin pigments. Frankfurt: Degussa AG, 1991. 72. 24 p.
68. Barthel H. Surface interactions of dimethylsiloxy group-modified fumed silica. *Colloid Surf A*. 1995. **101**. P. 217–226.
69. Particle size of fumed silica. / H. Barthel et al. *Proceedings of International conference on silica science and technology “Silica 98”, Sept. 1-4*. Mulhouse. France, 1998. P. 323–326.
70. Adsorption on new and modified inorganic sorbents. studies in surface science and catalysis. / Ed. A. Dabrowski, V.A. Tertykh. Amsterdam: Elsevier, 1996. V.99. 926 p.
71. Surface modification of highly disperse titania and titanidsilica, and efficiency of their applications. / V.M. Gun’ko et al. *Fundamental and applied aspects of chemically modified surfaces* / Eds. J.P. Blitz, Ch.B. Little. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1999. P. 183–190.
72. Connection between surface modification of fumed silica, its particle size distribution, and electrophoretic mobility in aqueous suspensions. / V.I. Zarko et al. *Fundamental and applied aspects of chemically modified surfaces* / Eds. J.P. Blitz, Ch.B. Little. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1999. P. 147–153.

73. Dielectric properties and dynamic simulation of water bound to titania/silica surfaces. / V.M. Gun'ko et al. *Langmuir*. 1995. **11**. P. 2115–2122. DOI: 10.1021/la00006a044.
74. Influence of modification of fine silica by organosilicon compounds on particle-particle interaction in aqueous suspensions. / V.M. Gun'ko et al. *Colloid Surf A*. 1998. **132**. P. 241–249.
75. Influence of surface states of silica on the particle size distribution and mobility in aqueous suspensions. / V.I. Zarko et al. *Proceedings of International conference on silica science and technology "Silica 98", Sept. 1-4*. Mulhouse, France, 1998. P. 719–722.
76. Temperature-programmed desorption of water from fumed silica, titania, silica/titania and silica/alumina. / V.M. Gun'ko et al. *Int J Mass Spectrom Ion Proces*. 1998. **172**. P. 161–179.
77. Active site nature of pyrogenic alumina/silica and water bound to surfaces. / V.M. Gun'ko et al. *Langmuir*. 1997. **13**. P. 1529–1544.
78. Structure of fumed titania and silica/titania and influence of the nature of surface sites on interaction with water. / Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci*. 1997. **188**. P. 39–57.
79. Distribution effect of the second phase in disperse silica/X oxides (X=Al₂O₃, TiO₂, GeO) on their surface properties. / V.M. Gun'ko et al. *Langmuir*. 1999. **15**. P. 5694–5702.
80. Study of surface properties of fumed alumina/silica materials. / V.I. Zarko et al. *Colloid Surf A*. 1997. **127**. P. 11–18.
81. Aqueous suspensions of highly disperse silica and germania/silica. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci*. 1998. **205**. P. 106–120.
82. Modification of some oxides by organic and organosilicon compounds. / V.M. Gun'ko et al. *J Adhes Sci Tec*. 1997. **11**. P. 627–653.
83. Aqueous suspensions of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential. / V.M. Gun'ko et al. *Adv Colloid Interface Sci*. 2001 **91**. P. 1–112.

84. Fumed silicas possessing different morphology and hydrophilicity. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2001. **242**. P. 90–103. DOI: 10.1006/jcis.2001.7736
85. Voronin E.F., Pakhlov E.M., Chuiko A.A. Chemosorption and hydrolysis of $TiCl_4$ on the surface of pyrogenic silica. *Colloids and Surface A.* 1995. **101**. P. 123–127.
86. Voronin E.F., Zarko V.I., Pakhlov E.M. Structure and nature of active sites of the surface of pyrogenic titanosilica. *React Kinet Catal Lett.* 1993. **50**. P. 175–178.
87. Спектрофотометрическая идентификация брэнстедовских кислотных центров на поверхности диоксида титана. / В.И. Зарко и др. *Докл АН УССР Сер Б.* 1985. **9**. С. 37 – 40.
88. Изучение поверхностной кислотности пирогенного алюмокремнезема. / В.В. Брей и др. *ЖПХ.* 1994. **67**. С. 377–379.
89. Perkel R, Ullman R. The adsorption of polydimethylsiloxanes from solutions. *J Polym Sci.* 1961. **54**. P. 127–148.
90. Брей В.В., Бричка А.В., Чуйко А.А. Изучение поверхностной кислотности аморфных и кристаллических алюмосиликатов. *Катализ и нефтехимия.* 1996. **2**. С. 60–66.
91. О распределении оксида алюминия в высокодисперсной оксидной системе Al_2O_3/SiO_2 / П.П. Горбик и др. *ДАН України.* 2004. **11**. С. 150.
92. Silica-supported titania–zirconia nanocomposites: Structural and morphological characteristics in different media. / I. Sulym et al. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. **11**. 111. DOI: 10.1186/s11671-016-1304-1.
93. Silica-supported ceria–zirconia and titania–zirconia nanocomposites: Structural characteristics and electro-surface properties. / I. Sulym et al. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng Asp.* 2015. **482**. P. 631–638. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.07.015.

94. Manganese oxide mesoporous structures: mixed-valent semiconducting catalysts. / Z.R. Tian et al. 1997. *Sci.* **276**. P. 926-930. DOI: 10.1126/science.276.5314.926.
95. Kim S.C., Shim W.G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Appl Catal B: Environ.* 2010. **98**. P. 180-185. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.027.
96. Suib S.L. Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials. *Acc Chem Res.* 2008. **41**. P. 479-487. DOI: 10.1021/ar7001667
97. Formation of manganese oxide shells on silica spheres with various crystal structures using surfactants for the degradation of methylene blue dye. / J.H. Park et al. *Mat Res Bull.* 2013. **48**. P. 469-475. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.11.010.
98. Fan Z., Lu J.G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. *J Nanosci Nanotechnol.* 2005. **5**. P. 1561-1573. DOI: 10.1166/jnn.2005.182.
99. Wang Z.L., Song J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Sci.* 2006. **312**. P. 242-246. DOI: 10.1126/science.1124005.
100. Doping effect on the sensing properties of ZnO nanoparticles for detection of 2-chloroethyl ethylsulfide as a mustard simulant. / R. Yoo et al. *Sensors and Actuators B: Chem.* 2018. **254**. P. 1242 DOI: 10.1016/j.snb.2017.07.084.
101. Smijs T.G., Pavel S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnol Sci App.* 2011. **4**. P. 95-112. DOI: 10.2147/NSA.S19419.
102. Yuan Q., Hein S., Misra R.D.K. New generation of chitosan-encapsulated ZnO quantum dots loaded with drug: synthesis, characterization and in vitro drug delivery response. *Acta Biomaterialia.* 2010. **6**. P. 2732-2739. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.01.025.
103. Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties. / D. Sharma et al. *Thin Solid Films.* 2010. **519**. P. 1224-1229. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.08.073.

104. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. / A. Król et al. *Adv Colloid Interface Sci.* 2017. **249**. P. 37-52. DOI: 10.1016/j.cis.2017.07.033.
105. Optimized nickel-oxide-based electrochromic thin films. / E. Avendaño et al. *Solid State Ionics.* 2003. **165**. P. 169-173. DOI: 10.1016/j.ssi.2003.08.029.
106. Synthesis of nanocrystalline nickel oxide by controlled oxidation of nickel nanoparticles and their humidity sensing properties. / D. Das et al. *J Appl Phys.* 2000. **88**. 6856. DOI: 10.1063/1.1312835.
107. Microwave-enhanced catalytic degradation of 4-chlorophenol over nickel oxides. / T.L. Lai et al. *App Cat B: Environ.* 2008. **78**. P. 151-157. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.09.015.
108. Highly dispersed X/SiO₂ and C/X/SiO₂ (X=alumina, titania, alumina/titania) in the gas and liquid media / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2000. **230**. P. 396-409. DOI: 10.1006/jcis.2000.7051.
109. Infrared spectroscopy as a tool for textural and structural characterization of individual and complex fumed oxides. / V.M. Gun'ko et al. *Vib Spectrosc.* 2017. **88**. P. 56–72. DOI: 10.1016/j.vibspec.2016.11.003.
110. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential./ V.M. Gun'ko et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. **91**, P. 1-112. DOI: 10.1016/S0001-8686(99)00026-3.
111. Relationships between surface compositions and properties of surfaces of mixed fumed oxides. / V.M. Gun'ko et al. *Appl Surf Sci.* 2007. **253**. P. 3215–3230. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.07.013.
112. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
113. Effect of confinement on the phase behavior of wetting and nonwettingadsorbates: combining high resolution gas adsorption and mercury porosimetry for an advanced textural characterization of mesoporous molecular sieves. / M. Thommes et al. *Conference: 13 AIChE Annual Meeting.* 2013. Conference Paper 342800.

114. Preparation of catalysts VII. / eds. R. Maggi et al. N.Y.: Elsevier, 1998. 1006 p.
115. Proceedings of the Third Symposium on Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films / Ed. V.J. Kapoor, W.D. Brown. Pannington: The Electrochemical Society Inc., 1994. 625 p.
116. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *J Colloid Interface Sci.* 2009. **337**. P. 439–448.
117. Adamson A.W., Gast A.P. Physical chemistry of surfaces. 6-th ed., NY: Wiley, 1997. 784 p.
118. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 568 с.
119. Kiselev A.V. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. *Discuss Faraday Soc.* 1965. **40**. P. 205–218.
120. Magnetic behavior of biosynthesized Co_3O_4 nanoparticles. / A. Diallo et al. *J Magnetism Magn Mat.* 2017. **424**. P. 251–255.
121. Synthesis of nanocrystalline nickel oxide by controlled oxidation of nickel nanoparticles and their humidity sensing properties. / D. Das et al. *J Appl Phys.* 2000. **88**. 6856. DOI: 10.1063/1.1312835.
122. Газофазне сольвато-стимульоване адсорбційне модифікування нанорозмірного кремнезему нелеткими органічними сполуками. / Е.П. Воронін та ін. *Поверхня.* 2010. **2(17)**. С. 221–243. <https://surfacezbir.com.ua/index.php/surface/article/view/416>.
123. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. / M.I. Zaki et al. *Colloids Surf. A: PhysicochemEng Asp.* 2001. **190**. P. 261–274.
124. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiO nanostructures: synthesis, characterization and electrochemical performance. / L.A. Saghatforoush et al. *Bull Kor Chem Soc.* 2012. **33**. P. 2613–2618. DOI: 10.5012/bkcs.2012.33.8.2613.

125. Pauly N., Tougaard S. Determination of the surface excitation parameter for oxides: TiO₂, SiO₂, ZrO₂ and Al₂O₃. *Surf Sci.* 2008. **602**. P. 1974-1978. DOI: 10.1016/j.susc.2008.03.039.
126. Influence of alumina, silica, and titania supports on the structure and CO oxidation activity of Ce_xZr_{1-x}O₂ nanocomposite oxides. / B.M. Reddy et al. *J Phys Chem. C.* 2007. **111**. P. 10478-10483. DOI: 10.1021/jp071485h.
127. Interfacial and surface structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides. / J. Fang et al. *J Phys Chem. C.* 2007. **111**. P. 19078-19085. DOI: 10.1021/jp076627m.
128. Bunjerd J., Sujittra K., Piyasan P. Study of cobalt dispersion onto the mixed nano-SiO₂-ZrO₂ supports and its application as a catalytic phase. *Mat Chem Phys.* 2007. **105**. P. 14-19. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.04.015.
129. Silica supported ceria and ceria-zirconia nanocomposite oxides for selective dehydration of 4-methylpentan-2-ol / B.M. Reddy et al. *J Mol Catal. A: Chem.* 2007. **275**. P. 167-173. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.05.037.
130. Highly dispersed ceria and ceria-zirconia nanocomposites over silica surface for catalytic applications. / B.M. Reddy et al. *Catal Today.* 2009. **141**. P. 109-114. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.05.008.
131. Kim K.D., Kim H.T. Comparison of the effect of reaction parameters on particle size in the formation of SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ nanoparticles. *Mater Lett.* 2003. **57**. P. 3211-3216. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00037-5.
132. Structural characteristics of mixed oxides MO_x/SiO₂ affecting photocatalytic decomposition of methylene blue. / V.M. Gun'ko et al. *Appl. Surf. Sci.* 2012. **258** P. 6288-6296.
133. Benea L., Simionescu N., Celis J.-P. Electro-codeposition of CeO₂ nanoparticles into cobalt matrix to improve the tribocorrosion performances of Co/nano CeO₂ composite layers in biological solution for medical applications. *J Mechanical Behavior Biomedical Materials.* 2020. **101**. 103443 DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.103443.

134. Inspired synthesis of CeO₂ nanoparticles and their antimicrobial activity / S. Sebastiammal et al. *Materials Today: Proceedings*. 2019. **9**. P. 627–632 DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.385.
135. Rahulanetal K.M. Synthesis and optical limiting effects in ZrO₂ and ZrO₂@SiO₂ core–shell nanostructures. *Ceram Int*. 2013. **39**. P. 5281–5286. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.12.029.
136. ZrO₂·SiO₂ mixed oxides: surface aspects, photophysical properties and photoreactivity for 4-nitrophenol oxidation in aqueous phase / J.A. Navío et al. *J Mol Catal A: Chem*. 1996. **109**. P. 239-248. DOI: 10.1016/1381-1169(96)00009-X.
137. Gao X., Fierro J.L.G., Wachs I.E. Structural characteristics and catalytic properties of highly dispersed ZrO₂/SiO₂ and V₂O₅/ZrO₂/SiO₂ catalysts. *Langmuir*. 1999. **15**. P. 3169-3178. DOI: 10.1021/la981254p.
138. Preparation and photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ interface composite film. / B. Jiang et al. *Appl Surf Sci*. 2009. **255**. P. 5975-5978. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.01.049.
139. Rao K.N., Reddy B.M., Park S. Novel CeO₂ promoted TiO₂–ZrO₂ nano-oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of p-diethylbenzene utilizing CO₂ as soft oxidant. *ApplCatal. B*. 2010. **100**. P. 472. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.08.024.
140. Reddy B.M., Khan A. Nanosized CeO₂–SiO₂, CeO₂–TiO₂, and CeO₂–ZrO₂ mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria. *CatalSurv Asia*. 2005. **9**. P. 155-171. DOI: 10.1007/s10563-005-7552-1.
141. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. / A Trovarelli et al. *J Alloys Compd*. 2001. **323–324**. P. 584-591. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01181-1.
142. Structural characteristics and redox behavior of CeO₂–ZrO₂/Al₂O₃ supports. / M. Fernández-García et al. *J Catal*. 2000. **194**. P. 385-392. DOI: 10.1006/jcat.2000.2931.

143. Ren C., Qiu W., Chen Y. Physicochemical properties and photocatalytic activity of the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ prepared by precipitation method. *Sep Purif Technol.* 2013. **107**. P. 264-272. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.01.037.
144. Morks M.F., Kobayashi A. Development of $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ bioinert ceramic coatings for biomedical application. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2008. **1**. P. 165-171. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2007.09.002.
145. Influence of silica matrix morphology on characteristics of grafted nanozirconia. / I.Y. Sulim et al. *Appl Surf Sci.* 2009. **255**. P. 7818-7824. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.185.
146. Preparation, characterization and catalytic activity of $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid heterogeneous catalyst for the synthesis of β -enaminones. / S.B. Rathod et al. *Arab J Chem.* 2014. **7**. P. 253-260. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.10.027.
147. Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ supported Ni catalysts. / J. Gao et al. *Int J Hydrogen Energy.* 2008. **33**. P. 5493-5500. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.040.
148. Contribution to phase equilibria in the Ce_2O_3 rich part of the $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system. / S. Zec et al. *J Eur Ceram Soc.* 2007. **27**. P. 523-526. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.064.
149. The effects of different heat treatment and atmospheres on the NMR signal and structure of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel materials. / P.N. Gunawidjaja et al. *Solid State NuclMagnReson.* 2003. **23**. P. 88-106. DOI: 10.1016/S0926-2040(02)00019-X.
150. Huang P., Jiang H., Zhang M. Structures and oxygen storage capacities of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ternary oxides prepared by a green route: supercritical anti-solvent precipitation. *J Rare Earths.* 2012. **30**. P. 524-528. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60084-2.
151. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide. / A.I. Kozlov et al. *J Catal.* 2002. **209**. P. 417-426. DOI: 10.1006/jcat.2002.3644.

152. Gervasini A., Fenyvesi J., Aurox A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. *CatalLett.* 1997. **43**. P. 219-228. DOI: 10.1023/A:1018979731407.
153. Kapridaki C., Maravelaki-Kalaitzaki P.N. TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. *Prog. Org. Coat.* 2013. **76**. P. 400-410. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.10.006.
154. Ren C., Qiu W., Chen Y. Physicochemical properties and photocatalytic activity of the TiO₂/SiO₂ prepared by precipitation method. *Sep. Purif. Technol.* 2013. **107**. P. 264-272.
155. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под. ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М.: Изд. Моск. Унив., 1973. 446 с.
156. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
157. Gun'ko V.M. Composite materials: textural characteristics, *Appl Surf Sci.* 2014. **307**. P. 444-454. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.055.
158. Nguyen C., Do D.D. A new method for the characterization of porous materials. *Langmuir.* 1999. **15**. P. 3608-3615.
159. Impact of some organics on structural and adsorptive characteristics of fumed silica in different media. / V.M. Gun'ko et al. *Langmuir.* 2002. **18**. P. 581-596. DOI: 10.1021/la0103867.
160. Influence of morphology and composition of fumed oxides on changes in their structural and adsorptive characteristics on hydrothermal treatment in steam phase at different temperatures / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2004. **269**. P. 403-424.
161. The effect of heat, adsorption and mechanochemical treatments on stuck structure and adsorption properties of fumed silicas / V.M. Gun'ko et al. *Colloids Surf. A.* 2003. **218**. P. 125-135.

162. Interaction of poly(ethylene oxide) with fumed silica / E.F. Voronin et al. *J Colloid Interface Sci.* 2004. **279**. P. 326-340.
163. Structural and energetic characteristics of silicas modified by organosilicon compounds / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2002. **249**. P. 123-133.
164. Characteristics of modified Cab-O-Sil in aqueous media / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2002. **252**. P. 109-118.
165. Provencher S.W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comp Phys Comm.* 1982. **27**. P. 213-227.
166. Gun'ko V. M., Mikhalovsky S.V. Evaluation of slitlike porosity of carbon adsorbents. *Carbon.* 2004. **42**. P. 843-849.
167. Jaroniec M., Madey R. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids.* Amsterdam: Elsevier, 1988. 353 p.
168. 2007_02_Quanta_3D_FEG_Datasheet.pdf. [Электронный ресурс]: 2007_02_Quanta_3D_FEG_Datasheet.pdf. Режим доступа: http://www.microscop.ru/uploads/2007_02_Quanta_3D_FEG_Datasheet.pdf. (дата звернення: 03.03.2021). Назва з одержаного файла.
169. Transmission Electron Microscope (TEM) [Электронный ресурс]: Catalogue Download. Режим доступа: https://www.jeol.co.jp/en/products/list_tem.html (дата звернення: 03.03.2021). Назва з екрану.
170. JCPDS Database, International Center for Diffraction Data, PA, 2001.
171. Jenkins R., Snyder R.L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry.* NY.: JohnWiley & Sons Inc., 1996. 432 p.
172. Zetasizer 2000/3000 zeta potential measurements (English) | Malvern Panalytical [Электронный ресурс]: Malvern Panalytical. Режим доступа: <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/user-manuals/MAN0150EN> (дата звернення: 26.02.2021).

173. Ultrasound for characterizing colloids: particle sizing, zeta potential, rheology. / Eds. A.S. Dukhin, P.J. Goetz. *Studies in Interface Science* 15. Academic Press, Elsevier, 2002. 372 p.
174. Bhaskarwar A.N., Pande M. *Nanoparticles: preparation and characterization*. Momentum Press, 2016. 224 p.
175. Clogston J.D., Patri A.K. Zeta Potential Measurement. Characterization of nanoparticles intended for drug delivery, *methods in molecular biology*, V. 697. Springer Science+Business Media, LLC, 2011. P. 63–70. DOI: 10.1007/978-1-60327-198-1_6.
176. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. / А.Д. Лебедев и др. К.: Наукова думка, 1987. 256 с.
177. Hunter R.J. *Zeta-potential in colloid science*. London: Academic Press, 1981. 386 p.
178. Xu R. Shear plane and hydrodynamic diameter of microspheres in suspensions. *Langmuir*. 1998. **14**. P. 2593-2597.
179. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. / под ред. Г. Камминга и Э. Пайка. М.: Мир, 1978. 584 с.
180. Janusz W. The Electrical Double Layer Parameters for the Group 4 Metal Oxide/Electrolyte System. *Adsorption Sci. & Technology*. 2000. **18**. P. 117–134. DOI: 10.1260/0263617001493332.
181. Janusz W. Electrical double layer at the metal oxide/electrolyte interface. *Interfacial forces and fields: theory and applications: Surfactant science series* / ed. J.P. Hsu, NY: Marcel Dekker. Inc., 1999. V. 85. P. 135–206.
182. Titrimetry | Potentiometry. / A. Hulanicki et al. *Encyclopedia of Analytical Science*. Third Edition. Elsevier Inc., 2013. P. 121–128.
183. Brochure Turbiscan LAB.pdf [Электронный ресурс]: Formulation. Режим доступа: <https://www.formulation.com/> (дата звернения: 16.02.2021). Назва з екрану.
184. Mills P., Snabre P. Setting of a suspension of hard spheres. *EPL*. 1994. 25. P. 651–656. DOI: DOI: 10.1209/0295-5075/25/9/003.

185. Turbidimetric studies of colloidal silica/aqueous solution system stability / M. Wiśniewska et al. *Surface Innovations*. 2017. 5. P. 138–146. DOI: 10.1680/jsuin.17.00018.
186. Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей. К.: Техніка, 1972. 160 с.
187. Урьев Н.Б. Физико–химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
188. Круглицкий Н.Н. Очерки по физико–химической механике. К.: Наукова думка, 1988. 220 с.
189. Mainardi, F., Spada, G. Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology. *Eur Phys J Special Topics*. 2011. 193. P. 133–160. DOI: 10.1140/epjst/e2011-01387-1.
190. Quemada D., Berli C. Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Adv Colloid Interface Sci*. 2002. **98**. P. 51-85.
191. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Издательство, 1963. 477 с.
192. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition. Ten Volume Set. / ed. P. Somasundaran. CRC Press, 2015. 9446 p.
193. Wadsö I., Goldberg R.N. Standards in isothermal microcalorimetry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*. 2001. **73**. P. 1625–1639. DOI: 10.1351/pac200173101625.
194. STA 449 Jupiter F1. [Электронный ресурс]: Netzsch, Germany. Режим доступа: <https://at.netzsch.com/au/au/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f1-jupiter> (дата звернения: 03.03.2021). Назва з екрану.
195. W. Janusz & E. Skwarek. Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite. *Adsorption*. 2016. **22**. P. 697–706.
196. Simonin J.P. Pseudo-first-order model on the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem Eng J*. 2016. **300**. P. 254–263.

197. Ho Y.S., Ofomaja A.E. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *J Hazard Mater.* 2006. **129**. P.137–42.
198. Triki M., Tanazefi H., Kochkar H. Design of β -cyclodextrin modified TiO₂ nanotubes for the adsorption of Cu(II): isotherms and kinetics study. *J Colloid Interface Sci.* 2017. **493**. P. 77–84.
199. Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. *Chem. Eng J.* 2004. **103**(1–3). P. 133–145.
200. Tseng R.L. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. *J Colloid Interface Sci.* 2006. **303**. P. 494–502.
201. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye–chitosan systems. *Chem Eng J.* 2009. **150**. P. 366–373. DOI: 10.1016/j.cej.2009.01.014.
202. Kosmulski M. Surface charging and points of zero charge. Boca Raton: CRC; 2009. 1094 p.
203. Kosmulski M. IEP as a parameter characterizing the pH-dependent surface charging of materials other than metal oxides. *Adv Colloid Interface Sci.* 2012. **171-172**. P 77–86. DOI: 10.1016/j.cis.2012.01.005.
204. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *J Colloid Interface Sci.* 2009. **337**. P. 439–448.
205. Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge. V. Update. *J Colloid Interface Sci.* 2011. **353**. P.1–15.
206. Kosmulski M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Adv Colloid Interface Sci.* 2009. **152**. P. 14–25.
207. Lyklema J., Duval J.F.L. Hetero-interaction between Gouy–Stern double layers: Charge and potential regulation. *Adv Colloid Interface Sci.* 2005. **114–115**. P. 27–45.
208. Multilaboratory study of the shifts in the IEP of anatase at high ionic

- strengths. / M. Kosmulski et al. *J Colloid Interface Sci.* 2003. **263**. P. 152–155.
209. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydro complex systems. *Chem Rev.* 1965. **65**. P. 177–198.
210. Kosmulski M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Adv Colloid Interface Sci.* 2009. **152**. P. 14–25.
211. Kosmulski M., Rosenholm J.B. High ionic strength electrokinetics. *Adv Colloid Interface Sci.* 2004. **112**. P. 93–107.
212. Yukselen-Aksoy Y, Kaya A. A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder. *Environ Earth Sci.* 2011. **62**. P. 697–705.
213. Dukhin S.S., Derjaguin B.V. Electrokinetic phenomena. *Surface and Colloid Science. vol. 7.* / ed. E. Matijevic. J. Wiley, New York, 1974. P. 160–163.
214. Wakamatsu T., Fuerstenau D.W. The effect of hydrocarbon chain length on the adsorption of sulfonates at the solid/water interface. *Adsorption from Aqueous Solution*. Advances in Chemistry Series, No. 79, American Chemical Society, Washington, D.C., 1968. P. 161–172.
215. Oshima H. Electrical phenomena at interfaces and biointerfaces. Wiley, 2012. 872 p.
216. Lyklema J. Chapter 3. The role of surface conduction in the development of electrokinetics. *Interfacial electrokinetics and electrophoresis.* / ed. A.V. Delgado. Marcel Dekker; 2002. P. 85–121.
217. Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential. / Wang N. et al. *J Colloid Interface Sci.* 2013. **407**. P. 22–28.
218. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. / Leroy P. et al. *J Colloid Interface Sci.* 2013. **410**. P. 81–93.
219. Wua C.-T., Hsu J.-P. Estimating the thermodynamic equilibrium constants of metal oxide particles through a general electrophoresis model. *J Colloid Interface Sci.* 2020. **574** P. 293–299.

220. Wall S., The history of electrokinetic phenomena, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2010. **15**. P. 119–124.
221. Electrophoresis of pH-regulated nanoparticles: Impact of the Stern layer. / L. Mei et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. **18**. P. 9927–9934.
222. Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: Experimental and theoretical investigations. / J.P. Holmberg et al. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. **407**. P. 168–176.
223. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. / Tamura H. et al. *J. Colloid Interface Sci.* 1999. **209**. P. 225–231.
224. OH surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis. / R. Mueller et al. *Langmuir*. 2003. **19**. 160–165.
225. Kowalczyk D., Kaminska D. Effect of pH and surfactants on the electrokinetic properties of nanoparticles dispersions and their application to the PET fibres modification. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. **320**. 114426.
226. Schneider T., Westermann M., Gleis M. Impact of ultrasonication on the delivered dose of metal oxide particle dispersions in vitro. *Colloids and Surfaces A*. 2020. **601**. 125026. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.125026.
227. Influence of solvation interactions on the zeta potential of titania powders. / C.J. Yu et al. *J Colloid Interface Sci.* 2003. **262**. P. 97–100.
228. Fuerstenau D.W., Pradip T. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Adv Colloid Interface Sci.* 2005. **114–115**. P. 9–26.
229. Lyotropic effect in surface charge, electrokinetics, and coagulation of a rutile dispersion. / N. Kallay et al. *Colloid Polym Sci.* 1994. **272**. P. 554–561.
230. Rodrigues O.M., Araujo A.C., Peres A.E. Kaolinite microflotation and electrokinetic properties. *Miner Metall Process.* 2011. **28**. P. 8–12.
231. Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspension. / E. Tombacz et al. *Prog Colloid Polym Sci.* 2004. **125**. P. 206–215.
232. Hetero-aggregation of oppositely charged nanoparticles. / Bansal P. et al. *J Colloid Interface Sci.* 2017. **492**. P. 92–100.

233. Fatehah M.O., Aziz H.A., Stoll S. Stability of ZnO nanoparticles in solution. Influence of pH, dissolution, aggregation and disaggregation effects. *J. Colloid. Sci. Biotechnol.* 2014. **3**. P. 75–84, DOI: 10.1166/jcsb.2014.1072.
234. The effect of electrolytes on aggregation kinetics of three different ZnO nanoparticles in water. / Y.-H. Peng et al. *Sci. Total Environ.* 2015. **530-531** P. 183–190. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.059.
235. Czarnecki J. The effects of surface inhomogeneities on the interactions in colloidal systems and colloid stability. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1986. **24**. P. 283–319.
236. Fernandez-Nieves A., de las Nieves F.J. The role of ζ potential in the colloidal stability of different TiO₂/electrolyte solution interfaces. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.* 1999. **148**. P. 231–243.
237. Singh R.P., Sharma K., Mausam K. Dispersion and stability of metal oxide nanoparticles in aqueous suspension: A review . *Materials Today: Proceedings.* 2020. **26**. P. 2021–2025.
238. Stability of Al₂O₃-water Nanofluid for Electronics Cooling System. / S.S. Khaleduzzamana et al. *Procedia Engineering.* 2015. **105**. P. 406–411.
239. Experimental stability analysis of different water-based nanofluids. / L. Fedele et al. *Nanoscale Res Lett.* 2011. **6**. 300. DOI: 10.1186/1556-276X-6-300.
240. Dukhin A.S., Goetz P.J. Ultrasound for Characterizing Colloids. Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology. Elsevier, 2002. 383 p.
241. Ion–ion correlation, solvent excluded volume and pH effects on physicochemical properties of spherical oxide nanoparticles. / Z. Ovanesyan et al. *J Colloid Interface Sci.* 2016. **462**. P. 325–333.
242. Assessment of ζ -potential in TiO₂ aqueous suspensions: A comparative study based on thermodynamic and rheological methods. *Ceramics International.* 2015. **41**. P. 5331–5340.
243. The influence of pH and NaCl on the zeta potential and rheology of anatase dispersions / J. Gustafsson et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. **175**. P. 349–359.

244. A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water. / Manjula S. et al. *Cerâmica* [online]. 2005. **51**. P. 121-127. [cited 2021-03-06] from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132005000200009&lng=en&nrm=iso>. DOI: 10.1590/S0366-69132005000200009.
245. Degen A., Kosec M. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. **20**. 667–673. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00203–4.
246. Drelich J., Yin X. Mapping charge-mosaic surfaces in electrolyte solutions using surface charge microscopy. *Applied Surface Science*. 2010. **256**. P. 5381–5387.
247. Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization. / eds. S. Thomas et al. Elsevier, 2017. 276 p.
248. The titration of clay minerals. II. Structure – based model and implications for clay reactivity. / C. Tournassat et al. *J Colloid Interface Sci.* 2004. **273**. P. 234–246.
249. Z., Entezari M.H., Jalal R. Direct and indirect sonication affect differently the microstructure and the morphology of ZnO nanoparticles: Optical behavior and its antibacterial activity. *Ultrason Sonochem.* 2015. P. 466–473. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.06.016.
250. Zareei M., Yoozbashizadeh H., Hosseini H.R.M. Effect of sonication time on the evaporation rate of seawater containing a nanocomposite. *J Therm Anal Calorim.* 2019. **135**. P. 1185–1196.
251. Effect of sonication time on the evaporation rate of seawater containing a nanocomposite. / M.G. Mohammad et al. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. **61**. 104817. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104817.
252. D. Kołodyńska, M. Gęca, E. Skwarek, O. Goncharuk. Titania-coated silica alone and modified by sodium alginate as sorbents for heavy metal ions. *Nanoscale res lett.* 2018. **13**. 96. DOI: 10.1186/s11671-018-2512-7.

253. Goncharuk O., Shipul O., Dyachenko A., Ischenko O., Andriyko L., A. Marynin, Pakhlov E., Oranska O., Borysenko M. Silica-supported Ni and Co nanooxides: Colloidal properties and interactions with polar and nonpolar liquids. *J Mol Liq.* 2019. **285**. P. 397–402. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.127
254. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions / V.M. Gun'ko et al.. *Powder Technology.* 2009. **195**. P. 245–258. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.06.005.
255. Silica-supported Ni_xO_y , Zn_xO_y and Mn_xO_y nanocomposites: physico-chemical characteristics and interactions with water and n-decane. / O. Goncharuk et al. *Bull Mater Sci.* 2019. **42**. 243. DOI: 10.1007/s12034-019-1935-9.
256. Ong S., Zhao X., Eissenthal K.B. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface. *Chem Phys Lett.* 1992. **191**. P. 327–335. DOI: 10.1016/0009-2614(92)85309-X.
257. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. / V.M. Gun'ko et al. *Adv Colloid Interface Sci.* 2005. **118**. P. 125–172. DOI: 10.1016/j.cis.2005.07.003.
258. Structural and Adsorptive Characteristics of Fumed Silicas. / V.M. Gun'ko et al. *Colloidal silica: Fundamentals and Applications: Surfactant science series* / eds H.E.Bergna, W.O.Roberts. CRC Press, Boca Raton, 2005. V. 131. p. 499–530.
259. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta.* 2004. **62**. P. 1005–1028. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.10.028.
260. Zaki M.I., Hasan M.A., Al-Sagheer F.A., Pasupulety L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng Asp.* 2001. **190**. P. 261–274.
261. Zaki M.I., Hussein G.A.M., Mansour S.A.A., Ismail H.M., Mekhemer G.A.H. Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base

- properties as probed by X-ray diffractometry, UV–vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng Asp.* 1997. **127**. P. 47–56.
262. Zetasizer Nano ZS: Manuals and software. [Электронный ресурс]: MalvernPanalytical. Режим доступа: <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs/index.html> (дата звернення: 16.12.2020). Назва з екрану.
263. Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J Colloid InterfaceSci.* 2007. **309**. P. 194–224. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.12.075.
264. Kosmulski M. Chemical Properties of Material Surfaces. Surfactant science series. Boca Raton: CRC Press, 2001. V. 102. 762 p. DOI: 10.1021/ja015337v.
265. Polymers at Interfaces. / G. Flier et al. Chapman and Hall, 1993. 496 p. DOI: 10.1007/978-94-011-2130-9.
266. Lyklema J. Fundamentals of Interface and Colloid Sciences. V. 2. Solid-liquid interfaces. London: Academic Press, 1995. 768 p.
267. Gregory J., Bárány S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Adv Colloid Int Sci.* 2011. **168**. P. 1–12.
268. Napper D.H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. London: Academic Press, 1983. 428 p.
269. Gu S., Shi Y., Wang L., Liu W., Song Z. Study on the stability of modified colloidal silica with polymer in aqueous environment. *Colloid Polym Sci.* 2014. **292**. P. 267–273. DOI: 10.1007/s00396-013-3109-4.
270. Somasundaran P., Runkana V., Kapur P.C. Flocculation and dispersion of colloidal suspensions by polymers and surfactants: Experimental and modeling studies. (ch.11). *Coagulation and Flocculation*. 2nd Ed. Surfactant science series / Eds. B. Dobias, H. Stechemesser. Boca Raton: CRC Press. 2005. V. 126. P. 767–803. DOI: 10.1201/9781420027686.

271. Jeon S.J., Hong W.H. Effects of poly(acrylic acid) and poly(ethylene oxide) adsorption on the stability of alumina suspension. *Korean J Chem Eng.* 2003. **20**. P. 916–921.
272. Bhatti Q.A., Baloch M.K., Schwarz S., Petzold G. Effect of Various Parameters on the Stability of Silica Dispersions. *J Solution Chem.* 2014. **43**. P. 1916–1928. DOI 10.1007/s10953-014-0260-6.
273. Bauer D., Killmann E., Jaeger W. Flocculation and stabilization of colloidal silica by the adsorption of poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchloride (PDADMAC) and of copolymers of DADMAC with N-methyl-N-vinylacetamide (NMVA). *Colloid Polym Sci.* 1998. **276**. P. 698–708.
274. Mporu P., Addai-Mensah J., Ralston J. Investigation of the effect of polymer structure type on flocculation, rheology and dewatering behavior of kaolinite dispersions. *Int J Miner Process.* 2003. **71**. P. 247–268.
275. Effect of solution pH on the stability of mixed silica–alumina suspension in the presence of polyacrylic acid (PAA) with different molecular weights. / M. Wiśniewska et al. *Cent Eur J Chem.* 2013. **11**. P. 101–110. DOI: 10.2478/s11532-012-0136-9.
276. Saito Y., Ogura H., Otsubo Y. Rheological behavior of silica suspensions in aqueous solutions of associating polymer. *Colloid Polym Sci.* 2008. **286**. P. 1537–1544. DOI 10.1007/s00396-008-1928-5.
277. Saito Y., Hirose Y., Otsubo Y. Effect of poly(ethylene oxide) on the rheological behavior of silica suspensions. *Rheol Acta.* 2011. **50**. P. 291–301. DOI 10.1007/s00397-010-0523-0.
278. Ilyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. Rheological properties of emulsions formed by polymer solutions and modified by nanoparticles. *Colloid Polym Sci.* 2015. **293**. P. 1647–1654. DOI 10.1007/s00396-015-3543-6.
279. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: монография: пер. с англ. М.: Мир, 1986. 487 с.
280. Lapointe M., Barbeau B. Understanding the roles and characterizing the intrinsic properties of synthetic vs. natural polymers to improve clarification

- through interparticle bridging: A review. *Separation and Purification Technol.* 2020. **231**. 115893
281. Relaxation phenomena in poly(vinyl alcohol)/fumed silica affected by interfacial water. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2007. **312**. P. 201–213. DOI:10.1016/j.jcis.2007.03.065.
282. Interaction of poly(vinyl pyrrolidone) with fumed silica in dry and wet powders and aqueous suspensions. / V.M. Gun'ko et al. *Colloids Surf A: Phys Eng Asp.* 2004. **233**. P. 63–78. DOI:10.1016/j.colsurfa.2003.11.024.
283. Reid M.S., Villalobos M., Cranston E.D. The role of hydrogen bonding in non-ionic polymer adsorption to cellulose nanocrystals and silica colloids. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2017. **29**. P. 76–82
284. Mizuhara K., Hara K., Imoto T. Adsorption of polymers at the solution-solid interfaces. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere.* 1970. **238**. P. 442–446. DOI: 10.1007/BF02085570.
285. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
286. Tadros T. *Rheology of Dispersions: Principles and Applications.* Wiley-VCH, 2010. 199 p. DOI:10.1002/9783527631568.
287. Barnes H.A. Thixotropy – a review. *J Non-Newtonian Fluid Mech.* 1997. **70**. P. 1–33. DOI: 10.1016/S0377-0257(97)00004-9.
288. Shukla D., Tyagi V.K. Cationic gemini surfactants: a review. *J Oleo Sci.* 2006. **55**. P. 381–390.
289. Остроумов С.А. Биологические эффекты поверхностно-активных веществ в связи с антропогенными воздействиями на биосферу. М.: МАКС-Пресс, 2001. 116 с.
290. Surface, thermodynamic and biological activities of some synthesized gemini quaternary ammonium salts based on polyethylene glycol. / S.M. Tawfik et al. *J Ind Eng Chem.* 2015. **30**. P. 112–119.
291. Behavior of soap films stabilized by a cationic dimeric surfactant. / A. Espert et al. *Langmuir.* 1998. **14**. P. 4251–4260.

292. Rosen M.J., Tracy D.J. Gemini surfactants. *J Surf Deterg.* 1998. **1**. P. 547–554.
293. Kumar N., Tyagi R. Industrial applications of dimeric surfactants: a review. *J Disp Sci Technol.* 2014. **35**. P. 205–214.
294. Rosen M.J. Geminis: A new generation of surfactants. *Prog Chem.* 1999. **11**. P. 338–357.
295. Somasundaran P., Huang L. Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces. *Adv Colloid Interface Sci.* 2000. **88**. P. 179–208.
296. Derjaguin B.V., Voropayeva T.N. Surface forces and the stability of colloids and disperse systems. *J Colloid Sci.* 1964. **19**. P. 113–135.
297. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. 6-th ed., NY: Wiley, 1997. 784 p.
298. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants. / T. Yalçın et al. *Mater Let.* 2002. **57**. P. 420–424.
299. Перцовский А.Н., Кононова Н.С., Чукреева Л.Н. Применение этония как ангиопротектора при лечении экспериментального атеросклероза. *Врачебное дело.* 1990. **4**. С. 103–104.
300. Petrunyk I.O. Increased antibacterial activity of antibiotics with etonium in vitro. *Mikrobiol Zhurn.* 2000. **62**. P. 43–46.
301. Babak O.I., Kushnir I.E. Ethonium in the treatment of patients with gastric and duodenal peptic ulcers. *Lik Sprava.* 1996. **3-4**. P. 123–125.
302. Aggregate morphology evolution by sintering: Number and diameter of primary particles. / M.L. Eggersdorfer et al. *J Aerosol Sci.* 2012. **46**. P. 7–19.
303. Жебентяев А.И. Способ определения этония: пат. 958931 СССР: МПК: G01N 21/78; заявл. 3257182, 25.02.81; опубл. 15.09.82, Бюл. № 34.
304. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. / ed. G.D. Parfitt, C.H. Rochester. London; NY.: Academic Press, 1983. 416 p.
305. Адсорбция этония на поверхности высокодисперсного кремнезёма. / Н.К. Давыденко и др. *Журн физ химии.* 1992. **66**. С. 2778–2780.

306. Paria S., Khilar K.C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. *Adv Colloid Interface Sci.* 2004. **110**. P. 75-95.
307. CRC handbook of chemistry and physics. / ed. D.R. Lide. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2660 p.
308. Iler RK. The chemistry of silica. Chichester: Wiley; 1979.
309. Михайлова И.В., Геращенко И.И. Адсорбция катионных ПАВ на высокодисперсном кремнезёме. *Колл журн.* 2001. **63**. С. 482–485.
310. Charged micelle halo mechanism for agglomeration reduction in metal oxide particle based polishing slurries. / R. Dylla-Spears et al. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp.* 2014. **447**. P. 32–43.
311. A case study of aggregation behaviors of titanium dioxide nanoparticles in the presence of dodecylbenzenesulfonate in natural water. / X. Du et al. *J Environmental Sci.* 2015. **36**. P. 84–92.
312. Grządka E. The adsorption layer in the system: carboxymethylcellulose/surfactants/NaCl/MnO₂. *J Surfactants Deterg.* 2012. **15**. P. 513–521.
313. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука, 1978. 368 с.
314. Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science: Particulate colloids. NY. – Toronto: Academic Press, 2005. Vol. 4. 693 p.
315. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с.
316. Effect of pH in the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays. / S. Laribi et al. *Clays Clay Min.* 2006. **54**. P. 29–37.
317. Mikulášek P., Wakeman R.J., Marchant J.Q. The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions. *Chem Eng J.* 1997. **67**. P. 97–102.

318. Zhou Z., Scales P.J., Boger D.V. Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions. *Chem Eng Sci.* 2001. **56**. P. 2901–2920.
319. Чуйко О.О., Миронюк І.Ф., Огєнко В.М. Роль складу реакційної суміші та динаміки газового потоку в пірогенному синтезі високодисперсного кремнезему. *Укр хім журн.* 2000. **66**. С. 18–22.
320. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 318 с.
321. Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science: NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry / Eds. J.P. Blitz, V.M. Gun'ko. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 228. 444 p.
322. Effects of dissolved metal chlorides on the behavior of silica nanoparticles in aqueous media. / V.M. Gun'ko et al. *Centr Eur J Chem.* 2014. **12**. P. 480–491.
323. Kosmulski M. Positive electrokinetic charge of silica in the presence of chlorides *J Colloid Interface Sci.* 1998. **208**. P. 543–545.
324. Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles. / C. Pfeiffer et al. *J R Soc Interface.* 2014. **11**. 20130931
325. Kosmulski M., Rosenholm J.B. High ionic strength electrokinetics. *Ad Colloid Interface Sci.* 2004. **112**. P. 93–107.
326. Franks G.V. Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes: Isoelectric point shift and additional attraction. *J Colloid Interface Sci.* 2002. **249**. P. 44–51.
327. Depasse J., Watillon A. The stability of amorphous colloidal silica. *J Colloid Interface Sci.* 1970. **33**. P. 430–438.
328. Depasse J. Coagulation of colloidal silica by alkaline cations: surface dehydration or interparticle bridging? *J Colloid Interface Sci.* 1997. **194**. P. 260–262.

329. Depasse J. Simple experiments to emphasize the main characteristics of the coagulation of silica hydrosols by alkaline cations: application to the analysis of the model of Colic et al. *J Colloid Interface Sci.* 1999. **220**. P. 174–176.
330. Kosmulski M. The electrokinetic behavior of amorphous silica (Ludox) in KCl solutions. *J Colloid Interface Sci.* 2001. **242**. P. 277. DOI: 10.1006/jcis.2001.7876.
331. The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge. / S.K. Milonjic et al. *J Colloid Interface Sci.* 2007. **309**. P. 155–159.
332. Healy T.W. Stability of aqueous silica sols. *The colloid chemistry of silica: developed from a symposium at the 200th National meeting of ACS: Advances in Chemistry Series* / Ed. H.E. Bergna. Washington DC: Am. Chem. Soc., 1994. No. 234. P. 147–159.
333. Salis A., Ninham B.W. Models and mechanisms of Hofmeister effects in electrolyte solution. *Chem Soc Rev.* 2014. **43**. P. 7358–7377.
334. Zangi R. Can salting-in/salting-out ions be classified as chaotropes/kosmotropes? *J Phys Chem B.* 2010. **114**. P. 643–650.
335. Uriev N.B. Technology of dispersed systems and materials: physicochemical dynamics of structure formation and rheology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2017. 195 p.
336. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
337. Rosenholm J.B. Wetting of surfaces and interfaces: a conceptual equilibrium thermodynamic approach. Colloid stability: the role of surface forces. / ed. T.F. Tadros, N.Y.: Wiley, 2006. P. 1–83. doi:10.1002/9783527631094.ch1.
338. Good R.J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. *J Adhesion Sci Technol.* 1992. **6**. P. 1269–1302. DOI: 10.1163/156856192X00629.
339. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / ред. В. С. Білецький. Д.: Донбас, Т1, Т2, Східний видавничий дім, Т3. 2004–2013. 1936 с.

340. Extrand C.W., Moon S.I. Measuring contact angles inside of capillary tubes with a tensiometer. *J Colloid Interface Sci.* 2014. 431. P. 200-203 DOI: 10.1016/j.jcis.2014.06.032.
341. The variation of contact angle at the silver iodide–liquid–vapour interface with the charge on the solid surface. / R. H. Ottewill et al. *Wetting, spreading and adhesion* / ed. J. F. Padday. London: Academic Press, 1978 P. 183–199.
342. Kirkham M.B. *Principles of Soil and Plant Water Relations*. 2 ed. Elsevier, 2014. 572 p.
343. Richards S.J. *Soil Suction Measurements with Tensiometers*. *Methods of soil analysis: Part 1 Physical and mineralogical properties, including statistics of measurement and sampling*. ch. 9. American Society of Agronomy, 1965. P. 153–163 DOI: 10.2134/agronmonogr9.1.c9
344. Tokunaga T.K. *Tensiometry*. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. V.4 / ed. D. Hillel. Academic Press, 2005. P. 131–134.
345. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies. *Modern approaches to wettability: theory and applications*. / eds. M. Schrader, G. Loeb. N.Y.: Plenum, 1992. P. 1–27.
346. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem Rev.* 1988. 88. P. 927–941.
347. Girifalco L.A., Good R.J. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. *J Phys Chem.* 1957. 61. P. 904–909.
348. van Oss C.J. Acid-base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids Surf A.* 1993. 78. P. 1–49. DOI: 10.1016/0927-7757(93)80308-2.
349. van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir.* 1988. 4. P. 884–891. DOI: 10.1021/la00082a018.
350. van Oss C.J. Use of the combined Lifshitz – van der Waals and Lewis acid-base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and

- interfacial tensions and free energies. *J Adhesion Sci Technol.* 2002. **16**. P. 669–677. DOI: 10.1163/156856102760099870.
351. van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. The mechanism of phase separation of polymers in organic media – apolar and polar systems. *Separation Sci Technol.* 1989. **24**. P. 15–30. DOI: 10.1080/01496398908049748.
352. van Oss C.J., Good R.J. Surface tension and the solubility of polymers and biopolymers: the role of polar and apolar interfacial free energies. *J Macromol Sci A.* 1989. **26**. P. 1183–1203. DOI: 10.1080/00222338908052041.
353. Wu W., Giese R.F., van Oss C.J. Change in surface properties of solids caused by grinding. *Powder Technol.* 1996. **89**. P. 129–132. DOI: 10.1016/S0032-5910(96)03158-0.
354. Costanzo P.M., Giese R.F., van Oss C.J. Determination of the acid-base characteristics of clay mineral surfaces by contact angle measurements-implications for the adsorption of organic solutes from aqueous media. *J Adhesion Sci Technol.* 1990. **4**. P. 267–275, DOI: 10.1163/156856190X00298.
355. van Oss C.J., Giese R.F., Wu W. On the predominant electron-donicity of polar solid surfaces. *J Adhesion.* 1997. **63**. P. 71–88. DOI: 10.1080/00218469708015214.
356. van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. Determination of the hydrophobia interaction energy – application to separation processes. *Separation Sci Technol.* 1987. **22**. P. 1–24. DOI: 10.1080/01496398708056155.
357. van Oss C.J. Hydrophobic, hydrophilic and other interactions in epitope-paratope binding. *Moleculur Immunology.* 1995. **32**. P. 199–121.
358. van Oss C.J. Hydrophobicity and hydrophilicity of biosurfaces. *Current Opin Colloid Interface Sci.* 1997. **2**. P. 503–512.
359. van Oss C.J. Hydrophobicity of biosurfaces – Origin, quantitative determination and interaction energies. *Colloids Surf B: Biointerfaces.* 1995. **5**. P. 91–110. DOI: 10.1016/0927-7765(95)01217-7.

360. Docoslis A., Giese R.F., van Oss C.J. Influence of the water-air interface on the apparent surface tension of aqueous solutions of hydrophilic solutes. *Colloids Surf B: Biointerfaces*. 2000. **19**. P. 147–162.
361. van Oss C.J. Long-range and short-range mechanisms of hydrophobic attraction and hydrophilic repulsion in specific and aspecific interactions. *J Mol Recognit*. 2003. **16**. P. 177–190. DOI: 10.1002/jmr.618.
362. van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Monopolar surfaces. *Adv Colloid Interface Sci*. 1987. **28**. P. 35–64.
363. van Oss C.J., Good R.J. On the mechanism of “hydrophobic” interactions. *J Dispersion Sci Technol*. 1988. **9**. P. 355–362. DOI: 10.1080/01932698808943994.
364. van Oss C.J. Interaction forces between biological and other polar entities in water: how many different primary forces are there?. *J Dispersion Sci Technol*. 1991. **12**. P. 201–219. DOI: 10.1080/01932699108913120.
365. van Oss C.J., Giese R.F. Role of the properties and structure of liquid water in colloidal and interfacial systems. *J Dispersion Sci Technol*. 2005. **25**. P. 631–655. DOI: 10.1081/DIS-200027316.
366. Melrose J.C. On the thermodynamic relations between immersional and adhesional wetting. *J Colloid Interface Sci*. 1965. **42**. P. 801–821. DOI: 10.1016/0095-8522(65)90054-1.
367. Melrose J.C. Immersion heat relationships for homogeneous surfaces. *J Colloid Interface Sci*. 1967. **24**. P. 416–26.
368. Moreno-Pirajan J.C., Gutierrez L.G., Ordonez A.G. A batch-type heat conduction microcalorimeter for immersion heat determinations: design, calibration and applications. *Thermochimica Acta*. 1996. **290**. P. 1–12.
369. Heat of immersion calorimetry studies of carbon blacks. / E. Sheng et al. *Materials Chemistry and Physics*. 1997. **50**. P. 25–30.
370. Szymański G.S., Biniak S., Rychlicki G. Carbon surface polarity from immersion calorimetry. *Fuel Processing Technology*. 2002. **79**. P. 217–223.

371. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry / J. Silvestre-Albero et al. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Asp.* 2001. **187–188**. P. 151–165.
372. van Oss C.J., Giese R.F. Surface modification of clays and related materials. *J Dispersion Sci Technol.* 2003. **24**. P. 363–376.
373. van Oss C.J., Giese R.F. The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals. *Clays Clay Minerals.* 1995. **43**. P. 474–477.
374. Kojic-Prodic B, Molcanov Kr. The nature of hydrogen bond: new insights into old theories: review. *Acta Chim Slov.* 2008. **55**. P. 692–708.
375. The nature of hydrogen bond: new insights into old theories: review. / A.D. Buckingham et al. *Chem Phys Lett.* 2008. **463**. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.06.060.
376. Fowkes F.M. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *J Adhes Sci Technol.* 1987. **1**. P.7–27.
377. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: избранные труды. М.: Наука, 1979. 381 с.
378. Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. Relation between immersion enthalpies of activated carbons in different liquids, textural properties, and phenol adsorption. *J Therm Anal Calorim.* 2014. **117**. P.1517–1523. DOI: 10.1007/s10973-014-3940-y.
379. Rodríguez-Estupiñán P., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. Modified surface chemistry of activated carbons correlation with immersion enthalpy. *J Therm Anal Calorim.* 2013. **114**. P. 245–251. DOI: 10.1007/s10973-012-2932-z.10.
380. Murillo Y.S., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. Determination of partial immersion enthalpy in the interaction of water and activated carbon. *J Therm Anal Calorim.* 2011. **104**. P. 555–559. DOI: 10.1007/s10973-010-1158-1.
381. Rodríguez G.A., Giraldo L., Moreno J.C. Calorimetric study of the immersion enthalpy of activated carbon cloths in different solvents and aqueous solutions. *J Therm Anal Calorim.* 2009. **96**. P. 547–552. DOI: 10.1007/s10973-007-8976-9.

382. Relation between immersion enthalpy and the acidity of claypillared minerals. / M. Betancourt et al. *J Therm Anal Calorim.* 2008. **92**. P. 899–904. DOI: 10.1007/s10973-007-7978-y.
383. Sakizci M, Erdoğan Alver B, Yörükoğullari E. Thermal behavior and immersion heats of selected clays from Turkey. *J Therm Anal Calorim.* 2009. **98**. P. 429–436. DOI: 10.1007/s10973-009-0294-y.
384. Dékány I., Nagy L.G. Immersional wetting and adsorption displacement on hydrophilic/hydrophobic surfaces. *J Colloid Interface Sci.* 1991. **147**. P. 119–128. DOI: 10.1016/0021-9797(91)90140-4.
385. Wiśniewski M., Rychlicki G., Arcimowicz A. Experimental and theoretical estimations of the polar force contributions to the heat of immersion of carbon nanotubes. *Chem Phys Lett.* 2010. **485**. P. 331–334. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.12.068.
386. Evaluation of adsorption properties of zeolites using inverse gas chromatography: comparison with immersion calorimetry./ Díaz E. et al. *Thermochimica Acta.* 2005. **434**. P. 9–14.
387. González-Martín M.L., Jańczuk B., Bruque J.M. Relation between the heat of immersion and surface Gibbs energy fluorite and cassiterite. *J Therm Anal.* 1995. **44**. P. 1087–1094. DOI: 10.1007/BF02547537.
388. Теплоты погружения силикагеля в нормальные алканы и спирты. / М.М. Дубинин и др. *Изв АН СССР. Серия химическая.* 1986. **35**. С. 1412–1415. DOI: 10.1007/BF00956617.
389. Heat of immersion of amorphous and crystalline silicas in water: effect of crystallinity. / T. Takei et al. *Thermochim Acta.* 1998. **308**. P. 139–45.
390. Heat of immersion studies on characterized silicas. / A.J. Tyler et al. *Trans Faraday Soc.* 1971. **67**. P. 483–92. DOI: 10.1039/TF9716700483.
391. Laskowski J., Kitchener J.A. The hydrophilic-hydrophobic transition on silica. *J Colloid Interface Sci.* 1969. **29**. P. 670–679.

392. Buszewski B., Szymon B., Rychlicki G. Investigation of silanol activity on the modified silica surfaces using microcalorimetric measurements. *J Sep Sci.* 2011. **34**. P. 773–779. DOI: 10.1002/jssc.201000736.
393. Krysztafkiewicz A., Rager B., Jesionowski T. The effect of surface modification on physicochemical properties of precipitated silica. *J Mater Sci.* 1997. **32**. P. 1333–1339. DOI: 10.1023/A:1018564808810.
394. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2000. **228**. P. 157–170.
395. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. - Киев: Наук. думка, 1991. 264 с.
396. Вода в дисперсных системах. Под ред. Дерягина, М.:Химия, 1989. 286 с.
397. Zhdanov S.P., Kosheleva L.S., Titova T.I. IR study of hydroxylated silica. *Langmuir.* 1987. **3**. P. 960–967.
398. Laurence C, Gal J-F. Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement. Chichester: Wiley; 2010. 478 p. DOI: 10.1002/9780470681909
399. Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. A.T. Hubbard. New York, Dekker, 2002.
400. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. К.: Академперіодика, 2001. Т.1. 588 с.
401. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Лысов В.И. Кластерные и наноструктурные материалы. К.: Академперіодика, 2002. Т.2. 539 с.
402. Кластерные и наноструктурные материалы: Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердотельных наноматериалах / А.П. Шпак и др. К.: Академперіодика, 2005. Т.3. 516 с.
403. Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications. / Eds. A.P. Shpak, P.P. Gorbik. Dordrecht: Springer, 2010. 420 p.
404. Boehm H.P. Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces. *Discus Faraday Soc.* 1971. **52**. P. 264–275.

405. Primet M., Pichat P., Mathieu M.-V. Etude par spectrometrie infrarouge des groupes hydroxyles de l, anatase et du rutile. *C.r. Acad sci Ser B*. 1968. **267**. P. 799–802.
406. Масаиси И., Хиде Х., Кодзо Т. Свойства $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и катализная активация. *Catalyst (Jap.)*. 1973. **15**. С. 88–90.
407. Исследования структурных превращений высокодисперсного кремнезема, легированного TiO_2 методом ИК–спектроскопии / А.В. Киселев и др. *Коллоидн журн*. 1980. **42**. С. 964–967.
408. Рентгеноспектральные исследования характера химической связи в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ / Ю.Н. Ромащенко и др. *Физ и химия стекла*. 1981. **7**. С. 391–396.
409. Evans D.L. Solid Solution of TiO_2 in SiO_2 . *J Amer Ceram Soc*. 1970. **53**. P. 418–419.
410. Киселев В.Ф. Реакционная способность адсорбированных молекул и электронные процессы на поверхности твердого тела. *Кинетика и катализ*. 1970. **11**. С. 403–412.
411. Изучение структурных превращений в титансодержащих кремнеземах. / Р.В. Сушко и др. *Журн прикл химии*. 1983. **57**. С. 1229–1232.
412. Spectroscopic characterization of silicalite and titanium–silicalite / M.R. Voccuti et al. *Stud Surf Sci Catal*. 1989. **48**. P. 133–144.
413. The state of Ti in titanosaluminosilicates isomorphous with zeolite β . / T. Blasco et al. *J Am Chem Soc*. 1993. **115**. P. 11806–11813.
414. Каракчиев Л.Г., Барачевский В.А., Холмогоров В.Е. Спектральное исследование кислотности некоторых силикатных катализаторов. *Кинетика и катализ*. 1964. **4**. С. 630–636.
415. Holst J.R., Cooper A.I. Ultrahigh surface area in porous solids. *Adv Mater*. 2010. **22** P. 5212–5216.
416. Hench L.L. Bioceramics: from concept to clinic. *J Am Ceram Soc*. 1991. **74**. P. 1487–10.

417. Modification of 3-D porous hydroxyapatite/thermoplastic polyurethane composite scaffolds for reinforcing interfacial adhesion by polydopamine surface coating. / Z. Zheng et al. *ACS Omega*. 2019. **4**. P. 6382–6391.
418. Synthesis, structural and 3-D architecture of lanthanum oxide added hydroxyapatite composites for bone implant applications: enhanced microstructural and mechanical properties. / C.R. Gautam et al. *Ceram Int*. 2017. **43**. P. 14114–14121.
419. Formation of super-hydrophilic surface of hydroxyapatite by ion implantation and plasma treatment. / Y. Okabea et al. *Surface & Coatings Technology*. 2005. **196**. P. 303–306.
420. Cell adhesion control by ion implantation into extra-cellular matrix. / Y. Suzuki et al. *Nucl Instrum Methods Phys Res. B Beam Interact Mater Atoms*. 1994. **91**. 588–592. DOI: 10.1016/0168-583X(94)96292-8.
421. Ion implantation into collagen for the substrate of small diameter artificial grafts. / Y. Suzuki et al. *Nucl Instrum Methods Phys Res. B Beam Interact Mater Atoms*. 1997. **127-128**. P. 1019–1022. DOI: 10.1016/S0168-583X(97)00050-5.
422. Ion implantation into collagen-coated surfaces for the development of small diameter artificial grafts. / K. Kurotobi et al. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2000. **19**. P. 227–235. DOI: 10.1016/S0927-7765(00)00160-0.
423. Hydroxyapatite/ZnO-nanorod composite coatings with adjustable hydrophilicity and Zn release ability. / K. Cheng et al. *Thin Solid Films*. 2013. **544**. P. 260–264. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.108.
424. Enhanced mechanical properties and hydrophilic behavior of magnesium oxide added hydroxyapatite nanocomposite: A bone substitute material for load bearing applications / S. Kumara et al. *Ceramics International*. 2020. **46**. P. 16235–16248.
425. Bone tissue reactions to biomimetic ion-substituted apatite surfaces on titanium implants. / A.M. Ballo et al. *J R Soc Interface*. 2012. **9**. 1615–1624. DOI: 10.1098/rsif.2011.0808.

426. Novel fabrication method of porous poly(lactic acid) scaffold with hydroxyapatite coating. / C. Guo et al. *Mater Lett*. 2012. **74**. P. 197–199. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.01.085.
427. Zheng X., Huang M., Ding C. Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings. *Biomaterials*. 2000. **21**. P. 841–849. DOI: 10.1016/S0142-9612(99)00255-0.
428. Enhancement of bone–titanium integration profile with UV-photofunctionalized titanium in a gap healing model. / T. Ueno et al. *Biomaterials*. 2010. **31**. P. 1546–1557. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.11.018.
429. Enhancement of osteoblast adhesion to UV-photofunctionalized titanium via an electrostatic mechanism. / F. Iwasa et al. *Biomaterials*. 2010. **31**. P. 2717–2727. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.12.024.
430. Skwarek E., Janusz W., Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., Zarko V.I., Gdula K. Characteristics of surface and electrochemical properties of composites with fumed metal oxides and hydroxyapatite. *Adsorption*. 2016. **22**. P. 725–734. DOI: 10.1007/s10450-016-9770-4
431. Skwarek E., Janusz W., Sternik D. The influence of the hydroxyapatite synthesis method on the electrochemical, surface and adsorption properties of hydroxyapatite. *Ads Sci Techn*. 2017. **35**. P. 507-518
432. Preparation of needle-like hydroxyapatite / S. Suzuki et al. *J Mater Sci Lett*. 1998. **17**. P. 381–383.
433. Dean-Mo L. Fabrication and characterization of porous hydroxyapatite granules. *Biomaterials*. 1996. **17**. P. 1955–1957.
434. Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers. / J.T. Park et al. *J Ind Eng Chem*. 2010. **16(4)** P. 517–522. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.03.030.
435. Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. / Y. Shin et al. *J Ind Eng Chem*. 2008. **14**. P. 515–519. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.02.002

436. Hydrogen bonds at silica - polyvinylpyrrolidone - water interfaces. / V.M. Gun'ko et al. *Theoret Experim Chem.* 2001. **37**(2) P. 75–79.
437. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезема поливинилпирролидоном / Н.В. Гузенко и др. *ЖПХ.* 2001. **74**. С. 1957–1961.
438. Chaimberg M., Parnas R., Cohen Y. Graft polymerization of polyvinylpyrrolidone onto silica. *J Appl Polym Sci.* 1989. **37**. P. 2921–2931.
439. The role of hydrogen bonding in non-ionic polymer adsorption to cellulose nanocrystals and silica colloids. / M.S. Reid et al. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* 2017. **29**. P. 76-82. DOI: 10.1016/j.cocis.2017.03.005.
440. Organic Modification of Hydroxylated Nanoparticles: Silica, Sepiolite, and Polysaccharides. / P. Tiemblo et al. *Handbook of Nanoparticles.* / ed. M. Aliofkhazraei. Springer. 2016. P. 1061–1100.
441. Immobilized polymer layers on spherical nanoparticles. / S.E. Harton et al. *Macromol.* 2010. **43**. P. 3415–3421.
442. Segmental dynamics of polymer melts with spherical nanoparticles. / S. Gong et al. *ACS Macro Lett.* 2014. **3**. P. 773–777.
443. Casalini R., Roland C.M. Local and global dynamics in polypropylene glycol/silica composites. *Macromol.* 2016. **49**. P. 3919–3924.
444. Russell T.P., Chai Y. 50th anniversary perspective: Putting the squeeze on polymers: a perspective on polymer thin films and interfaces. *Macromol.* 2017. **50**. P. 4597–4609.
445. Focus: structure and dynamics of the interfacial layer in polymer nanocomposites with attractive interactions. / S. Cheng et al. *J Chem Phys.* 2017. **146**. 203201.
446. Klonos P., Kyritsis A., Pissis P. Interfacial effects in polymer nanocomposites studied by thermal and dielectric techniques. *Interface/interphase in polymer nanocomposites* / Ed. A.N. Netravali, K.L. Mittal. Beverly, Massachusetts: John Wiley & Sons Inc. New Jersey and Scrivener Publishing LLC. 2016, Chapter 6. P. 191-251.

447. Segmental dynamics in PMMA-grafted nanoparticle composites. / P. Akcora et al. *Macromol.* 2010. **43**, 8275–8281. DOI: 10.1021/ma101240j.
448. Depercolation of aggregates upon polymer grafting in simplified industrial nanocomposites studied with dielectric spectroscopy. / G.P. Baeza et al. *Polymer.* 2015. **73**. P. 131–138.
449. Askar S., Li L., Torkelson J.M. Polystyrene-grafted silica nanoparticles: investigating the molecular weight dependence of glass transition and fragility behavior. *Macromol.* 2017. **50**. P. 1589–1598.
450. Holt A.P., Roland C M. Segmental and secondary dynamics of nanoparticle-grafted oligomers. *Soft Matter.* 2018. **14**. P. 8604–8611.
451. Li C., Benicewicz B.C. Synthesis of well-defined polymer brushes grafted onto silica nanoparticles via surface reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization. *Macromol.* 2005. **38**. P. 5929–5936.
452. Li C., Han J., Ryu C.Y., Benicewicz B.C. A versatile method to prepare RAFT agent anchored substrates and the preparation of PMMA grafted nanoparticles. *Macromol.* 2006. **39**. P. 3175–3183.
453. Nanocomposites with polymer grafted nanoparticles. / S.K. Kumar et al. *Macromol.* 2013. **46**. P. 3199–3214.
454. Location of imbibed solvent in polymer-grafted nanoparticle membranes. / E. Buenning et al. *ACS Macro Lett.* 2018. **7**. P. 1051–1055.
455. Asai M., Zhao D., Kumar S.K. Role of grafting mechanism on the polymer coverage and self-assembly of hairy nanoparticles. *ACS Nano.* 2017. **11**. P. 7028–7035.
456. Impact of the distributions of core size and grafting density on the self-assembly of polymer grafted nanoparticles. / N. Bachhar et al. *Macromol.* 2017. **50**. P. 7730–7738.
457. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface: Studies in surface science and catalysis / Ed. B. Delmon, J.T. Yates. Amsterdam: Elsevier, 1995. V. 93. 556 p.

458. Spruijt E., Biesheuvel P. M., de Vos W.M. Adsorption of charged and neutral polymer chains on silica surfaces: The role of electrostatics, volume exclusion, and hydrogen bonding. *Phys. Rev.* 2015. E **91**. 012601.
459. The Effect of Surface Modification of Silica Nanoparticles on the Morphological and Mechanical Properties of Bismaleimide/Diamine Matrices. / C.S. Sipaut et al. *Adv Polym Technol.* 2014. **34**. 21492. DOI 10.1002/adv.21492.
460. Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry./Ed. J.P. Blitz, V. M. Gun'ko. Dordrecht: Springer, 2006. 444 p.
461. Silicon-Based Materials: Organosilicon Chemistry/Eds. N. Auner, J. Weis. VI, Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 1020 p. DOI: 10.1002/9783527620777.ch6e
462. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 40 Volume Set, 7th Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 29456 p.
463. Büchel K.H., Moretto H.-H., Woditsch P. Industrial Inorganic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, Second, Completely Revised Edition 2000. 667 p.
464. Products and Solutions | Cabot Corporation. [Электронный ресурс]: Cabot Corporation. Режим доступа: <https://www.cabotcorp.com/solutions#product-index> (дата звернення: 05.01.2021). Назва з екрану.
465. HDK[®] pyrogenic silica - Wacker Chemie AG. [Электронный ресурс]: Wacker Chemie Ag. Режим доступа: <https://www.wacker.com/cms/en-us/products/brands/hdk/hdk.html> (дата звернення: 05.01.2021). Назва з екрану.
466. The difference between hydrophilic silica and hydrophobic silica nanoparticles (hwnanomaterial.com) [Электронный ресурс]: Hongwu International Group Ltd. Режим доступа: http://www.hwnanomaterial.com/The-Difference-between-Hydrophilic-Silica-and-Hydrophobic-Silica-Nanoparticles_p255.html (дата звернення: 05.01.2021). Назва з екрану.
467. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes. / A.V. Rao et al. *Appl Surf Sci.* 2003. **206**. P. 262–270.
468. Wyman E.B. Organosilanes: properties, performance, and applications. NY: M.C. Skief Eds. Nova Science Publishers, 2010. 233 p.

469. Daoud W.A., Xin J., Xiaoming T. Synthesis and characterization of hydrophobic silica nanocomposites. *Appl Surf Sci.* 2006. **252**. P. 5368–5371.
470. Bernardoni F., Kouba M., Fadeev A.Y. Effect of curvature on the packing and ordering of organosilane monolayers supported on solids. *Chem Mater.* 2008. P. 382–387.
471. Surface functionalization of silica by Si–H activation of hydrosilanes. / N. Moitra et al. *J Am Chem Soc.* 136 2014. P. 11570–11573.
472. Fadeev A.Y., McCarthy T.J. Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloro alkylsilanes on silicon. *Langmuir.* 2000. **16**. P. 7268–7274.
473. Fadeev A.Y., McCarthy T.J., Binary monolayer mixtures: Modification of nanopores in silicon-supported tris(trimethylsilyloxy)silyl monolayers, *Langmuir.* 1999. **15**. P. 7238–7243.
474. Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications, /Eds. L. Wu, J. Baghdachi. first ed., NY: John Wiley & Sons, 2015. 352 p.
475. Nanomaterials, polymers and devices: Materials functionalization and device fabrication./Ed. E.S.W. Kong. Hoboken NJ: John Wiley & Sons, 2015. 582 p.
476. Deoligomerization of cyclooligosiloxanes with dimethyl carbonate over solid-base catalysts. / M. Okamoto et al. *Catal Lett.* 2003. **88**. P. 115–118.
477. A new route for preparation of hydrophobic silica nanoparticles using a mixture of poly(dimethylsiloxane) and diethyl carbonate. / I. Protsak et al. *Polym.* 2018. **10**. 116. DOI: 10.3390/polym10020116.
478. Influence of hydrophobization of fumed oxides on interactions with polar and nonpolar adsorbates. / V.M. Gun'ko et al. *Appl Surf Sci.* 2017. **423**. P. 855–868, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.207.
479. Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications / Eds. T. Sabu, S. Ranimol. Singapore: John Wiley & Sons, 2010. 705 p. DOI:10.1002/9780470823477.

480. Reinforcement of silicone rubber with raspberry-like SiO₂@polymer composite particles. / X. Zhang et al. *Polym. Int.* 2015. **64**. P. 992–998.
481. Hydrophobic nano-silica/polydimethylsiloxane membrane for dimethylcarbonate-methanol separation via pervaporation. / L. Wang et al. *Chem Eng J.* 2011. **171**. P. 1035–1044. DOI: 10.1016/j.cej.2011.04.058
482. Silva V.P., Gonçalves M.C., Yoshida I.V.P. Biogenic silica short fibers as alternative reinforcing fillers of silicone rubbers. *J Appl Polym Sci.* 2006. **101**. P. 290–299.
483. Park S.J., Kim B.J. Studies on solid-state NMR and surface energetics of silicas for improving filler-elastomer interactions in nanocomposites. *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications* / Ed. S. Ranimol, T. Sabu. Singapore: John Wiley & Sons, 2010. P. 407–424. DOI: 10.1002/9780470823477.ch16.
484. Enhanced pool-boiling heat transfer on laser-made hydrophobic/superhydrophilic polydimethylsiloxane-silica patterned surfaces. / M. Zupančič et al. *Appl Therm Eng.* 2015. **91**. P. 288–297.
485. Söz C.K., Yilgör E., Yilgör I. Influence of the average surface roughness on the formation of superhydrophobic polymer surfaces through spin-coating with hydrophobic fumed silica. *Polym.* 2015. **62**. P. 118–128. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.02.032.
486. Söz C.K., Yilgör E., Yilgör I. Influence of the coating method on the formation of superhydrophobic silicone-urea surfaces modified with fumed silica nanoparticles, *Prog Org Coatings.* 2015. **84**. P. 143–152.
487. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. / J. Jancar et al. *Polymer.* 2010. **51**. P. 3321–3343.
488. Kumar S.K., Krishnamoorti R. Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties. *Annu Rev Chem Biomol Eng.* 2010. **1**. P. 37–58.
489. Mark J.E., Allcock H.R., West R. *Inorganic Polymers*. NJ: Prentice Hall, Englewood, 1992. 272 p.

490. The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications. / J.C.Lötters et al. *J Micromech Microeng.* 1997. **7**. P. 145–147.
491. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). / J.C. McDonald et al. *Electrophoresis.* 2000. **21**. P. 27–40.
492. Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques. / H. Hillborg et al. *Polym.* 2000. **41**. P. 6851–6863.
493. Lee J.N., Park C., Whitesides G.M. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Anal Chem.* 2003. **75**. P. 6544–6554.
494. Grilli S., Vespini V., Ferraro P. Surface-charge lithography for direct PDMS micro-patterning. *Langmuir.* 2008. **24**. P. 13262–13265.
495. Moretto H.-H., Schulze M., Wagner G., Silicones. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Vol. 32*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005. P. 675-712. DOI: 10.1002/14356007.a24_057
496. Litvinov V.M., Barthel H., Weis J., Structure of a PDMS layer grafted onto a silica surface studied by means of DSC and solid-state NMR, *Macromol.* 2002. **35**. P. 4356–4364.
497. Surface reaction of particulate silica with polydimethylsiloxanes. / Y. Li et al. *J Polym Sci.* 1981. **19**. P. 3069–3079.
498. Fadeev A.Y., Kazakevich Y.V. Covalently attached monolayers of oligo(dimethylsiloxane)s on silica: A siloxane chemistry approach for surface modification, *Langmuir.* 2002. **18**. P. 2665–2672.
499. Graffius G., Bernardoni F., Fadeev A.Y. Covalent functionalization of silica surface using “inert” poly(dimethylsiloxanes). *Langmuir.* 2014. **30**. P. 14797–14807.
500. Low-field NMR investigations of nanocomposites: polymer dynamics and network effects. / A. Papon et al. *Macromol.* 2011. **44**. P. 913–922.

501. Kim S.A., Mangal R., Archer L.A. Relaxation dynamics of nanoparticle-tethered polymer chains. *Macromol.* 2015. **48**. P. 6280–6293.
502. Cang Y. et al. Thermomechanical properties and glass dynamics of polymer-tethered colloidal particles and films. *Macromol.* 2017. **50**. P. 8658–8669.
503. Free surface relaxations of star-shaped polymer films. / E. Glynos et al. *Phys Rev Lett.* 2017. **119**. 227801.
504. Wacker® AK 12500 silicone fluid (силиконовое масло с вязкостью 12500 сСт) [Электронный ресурс]: Силиконовые масла, пеногасители, эмульсии, СКТН, силикон для форм, гидрофобизаторы, силаны в Украине. Режим доступа: <https://siloxane.com.ua/p319577712-wacker-12500-silicone.html> (дата звернення: 04.01.2021). Назва з екрану.
505. Modification of fumed silica surface with mixtures of polyorganosiloxanes and dialkyl carbonates. / I. Protsak et al. *Prog Org Coatings.* 2017. **106**. P. 163–169. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.01.020.
506. Nanosilica modified by polydimethylsiloxane depolymerized and chemically bound to nanoparticles or physically bound to unmodified or modified surfaces: Structure and interfacial phenomena. / V.M. Gun'ko et al. *J Coll Int Sci.* 2018. **529**, 273-282.
507. Interfacial interactions and complex segmental dynamics in systems based on silica-polydimethylsiloxane core-shell nanoparticles: Dielectric and thermal study. / P. Klonos et al. *Polymer.* 2015. **58**. P. 9–21.
508. ImageJ, Image processing and analysis in Java, version 1.51w. [Электронный ресурс]: ImageJ. Режим доступа: <https://imagej.nih.gov/ij/download.html> (дата звернення: 04.01.2021). Назва з екрану.
509. Interfacial phenomena in core-shell nanocomposites of PDMS adsorbed onto low specific surface area fumed silica nanooxides: Effects of surface modifications. / P. Klonos et al. *Polym.* 2015. **68**. P. 158–167. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.05.017.

510. Effects of molecular weight below the entanglement threshold on interfacial nanoparticles/polymer dynamics. / P. Klonos et al. *Macromol.* 2016. **49**. P. 9457-9473. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01931.
511. Morphology and molecular dynamics investigation of PDMS adsorbed on titania nanoparticles: effects of polymer molecular weight. / P. Klonos et al. *Eur Polym J.* 2016. **74**. P. 64–80, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.010.
512. Temperature-programmed desorption of water from fumed silica, silica/titania, and silica/alumina. / V.M.Gun'ko et al. *Int J Mass Spectrom Ion Processes.* 1998. **172**. P. 161–179.
513. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections. / Y. Lin et al. *J Chem Theory Comput.* 2013. **9**. P. 263-272. DOI: 10.1021/ct300715s.
514. Gaussian 09, Revision D.01. / M.J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013. [Электронный ресурс]: Gaussian 09, Revision D.01. Режим доступа: <http://www.rsc.org/suppdata/c5/sc/c5sc02423d/c5sc02423d1.pdf> (дата звернення: 04.01.2021). Назва з отриманого файлу.
515. Welcome to GAMESS Microsoft Windows Operating Systems. [Электронный ресурс]: Mark Gordon's Quantum Theory Group. Режим доступа: <https://www.msg.chem.iastate.edu/GAMESS/download/Windows64.2018.html>. (дата звернення: 06.01.2021). Назва з екрану.
516. General atomic and molecular electronic structure system. / M.W. Schmidt et al. *J Comput Chem.* 1993. **14**. P. 1347–1363, DOI: 10.1002/jcc.540141112.
517. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J Phys Chem B.* 2009. **113**. P. 6378–6396.
518. Stewart J.J.P. Stewart Computational Chemistry. [Электронный ресурс]: Stewart Computational Chemistry - MOPAC Home Page (openmopac.net).

- Режим доступу: web: <http://openmopas.net> (дата звернення: 04.01.2021).
Назва з екрану.
519. GaussView 5 reference: Manual Version 5.0 corresponding to GaussView version 5.0./Æ. Frisch et al. [Електронний ресурс]: Wallingford, CT USA: Gaussian, Inc. 2009. 114 p. Режим доступу: https://gaussian.com/g16/gv5ref_nav.pdf.zip (дата звернення: 04.01.2021).
Назва з отриманого файлу.
520. Chemcraft version 1.8, build b536a. 2017. [Електронний ресурс]: Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Режим доступу: http://www.chemcraftprog.com/files/Chemcraft_b536a_win32.zip (дата звернення: 04.01.2021). Назва з екрану.
521. UCSF Chimera - a visualization system for exploratory research and analysis. / E.F. Pettersen et al. *J Comput Chem*. 2004. **25**. P. 1605–1612.
522. Pedretti A., Villa L., Vistoli G., VEGA – An open platform to develop chemo-bioinformatics applications, using plug-in architecture and script programming, *J Comput.-Aided Mol Des*. 2004. **18**. P. 167–173.
523. Synthesis, structure and thermogravimetric analysis of *a*, *x*-telechelic polydimethylsiloxanes of low molecular weight. / A.M.Tasić et al. *J Serb Chem Soc*. 2017. **82**. P. 1395–1416.
524. Preparation and properties of novel polydimethylsiloxane composites using polyvinylsilsesquioxanes as reinforcing agent. / D. Chen et al. *Polym Degrad Stab*. 2015. **111**. P. 124–130, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.026.
525. Structure and properties of polycarbosilane synthesized from polydimethylsilane under high pressure. / X. Cheng et al. *J Appl Polymer Sci*. 2006. **99**. P. 1188–1194, DOI: 10.1002/app.22594.
526. Camino G., Lomakin S.M., Lazzari M. Polydimethylsiloxane thermal degradation. Part 1. Kinetic aspects. *Polym*. 2001. **42**. P. 2395–2402.
527. Polydimethylsiloxane at the interfaces of fumed silica and zirconia/fumed silica. / V.M. Gun'ko et al. *Appl Surf Sci*. 2007. **253**. P. 7143–7156.

528. Structural and hydrophobic-hydrophilic properties of nanosilica/zirconia alone and with adsorbed PDMS. / I.Y. Sulym et al. *Appl Surf Sci.* 2011. **258**. P. 270–277. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.08.045.
529. Dielectric and thermal studies of segmental dynamic in silica/PDMS and silica/titania/PDMS nanocomposites. / I.Ya. Sulym et al. *J Appl Polym Sci.* 2014. **131**. 41154, DOI: 10.1002/app.41154.
530. Nanooxide/polymer composites with silica@PIJMC and ceria-zirconia-silica@PDMS: textural, morphological and hydrophilic/hydrophobic features. / I. Sulym et al. *Nanoscale Res Lett.* 2017. **12**. P. 152. DOI: 10.1186/s11671-017-1935-x..
531. Interfacial effects in PIJMC/titania nanocomposites studied by thermal and dielectric techniques. / P.Klonos et al. *Colloids Surf A: PhysicoChem Eng Aspects.* 2017. **519**. P. 212–222. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.04.020.
532. Morphology, crystallization and rigid amorphous fraction in PDMS adsorbed onto carbon nanotubes and graphite. / P. Klonos et al. *Polym.* 2018. **139**. P. 130–144. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.02.020.
533. Kuo A.C.M., Poly(dimethylsiloxane). *Polymer Data Handbook*/Ed. J.E. Mark. NY: Oxford University Press, 1999, P. 411–435.
534. Thomas T.H., Kendrick T.C., Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres. *J Polym Sci Part A-2: Polymer Physics.* 1969. **7**. P. 537–549.
535. Thermogravimetric analysis of silicas chemically modified with products of deoligomerization of polydimethylsiloxane. / I.S. Protsak et al. *J Therm Anal Calorim.* 2015. **121**. P. 547–557. DOI: 10.1007/s10973-015-4623-z.
536. Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania. / V.M. Gun'ko et al. *J Colloid Interface Sci.* 2010. **348**. P. 546–558.
537. Gun'ko V.M., Effects of methods and basis sets on calculation results using various solvation models. *Chem Phys Technol Surf.* 2018. **9**. P. 3–15.

538. Nair N., Jayaraman A. Self-consistent PRISM theory– Monte Carlo simulation studies of copolymer grafted nanoparticles in a homopolymer matrix. *Macromol.* 2010. **43**. P. 8251– 8263.
539. Chao H., Riggleman R.A. Effect of particle size and grafting density on the mechanical properties of polymer nanocomposites. *Polymer.* 2013. **54**. P. 5222–5229.
540. Polymer-grafted nanoparticle membranes with controllable free volume. / C.R. Bilchak et al. *Macromol.* 2017. **50**. P. 7111–7120.
541. Dodd P.M., Jayaraman A. Monte Carlo simulations of polydisperse polymers grafted on spherical surfaces. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys.* 2012. **50**. P. 694–705.
542. Vogiatzis G.G., Theodorou D.N. Structure of polymer layers grafted to nanoparticles in silica-polystyrene nanocomposites. *Macromol.* 2013. **46**. P. 4670–4683.
543. Ginzburg V.V. Polymer-grafted nanoparticles in polymer melts: modeling using the combined SCFT-DFT approach. *Macromol.* 2013. **46**. P. 9798–9805.
544. Ginzburg V.V. Modeling the morphology and phase behavior of one-component polymer-grafted nanoparticle systems. *Macromol.* 2017. **50**. P. 9445–9455.
545. Confined dynamics of grafted polymer chains in solutions of linear polymer. / R. Poling-Skutvik et al. *Macromol.* 2017. **50**. P. 7372–7379.
546. Unraveling the molecular weight dependence of interfacial interactions in poly(2-vinylpyridine)/silica nanocomposites. / D.N. Voylov et al. *ACS Macro Lett.* 2017. **6**. P. 68–72.
547. Polystyrene grafting from silica nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization (NMP): synthesis and SANS analysis with the contrast variation method. / C. Chevigny et al. *Soft Matter.* 2009. **5**. P. 3741–3753.
548. “Wet-to-Dry” conformational transition of polymer layers grafted to nanoparticles in nanocomposite. / C. Chevigny et al. *Macromol.* 2010. **43**. P. 4833–4837.

549. Polymer-grafted-nanoparticles nanocomposites: dispersion, grafted chain conformation, and rheological behavior. / C. Chevigny et al. *Macromol.* 2011. **44**. P. 122–133.
550. Interphase structures and dynamics near nanofiller surfaces in polymer solutions. / T. Koga et al. *Macromol.* 2018. **51**. P. 9462–9470.
551. Direct measurements of polymer depletion layers by neutron reflectivity. / L. Lee et al. *Phys Rev Lett.* 1991. **67**. P. 2838–2841.
552. Guiselin O. Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution. *Europhys Lett.* 1992. **17**. P. 225–230.
553. Revealed architectures of adsorbed polymer chains at solid-polymer melt interfaces. / P. Gin et al. *Phys Rev Lett.* 2012. **109**. 265501.
554. Adsorption kinetics of ultrathin polymer films in the melt probed by dielectric spectroscopy and second-harmonic generation. / C. Rotella et al. *Langmuir.* 2011. **27**. P. 13533–13538.
555. Molecular dynamics in thin grafted and spin-coated polymer layers. / F. Kremer et al. *Eur Phys J E: Soft Matter Biol Phys.* 2003. **12**. P. 139–142.
556. Nanostructures and dynamics of macromolecules bound at attractive filler surfaces. / N. Jiang et al. *ACS Macro Lett.* 2015. **4**. P. 839–842.
557. Unveiling the dynamics of self-assembled layers of thin films of poly(vinyl methyl ether) (PVME) by nanosized relaxation spectroscopy. / S. Madkour et al. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017. **9**. P. 7535–7546.
558. Chain conformation near the buried interface in nanoparticle-stabilized polymer thin films. / D.A. Barkley et al. *Macromol.* 2017. **50**. P. 7657–7665.
559. Robertson C.G., Roland C.M. Glass transition and interfacial segmental dynamics in polymer-particle composites. *Rubber Chem Technol.* 2008. **81**. P. 506–522.
560. Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO₂ polymer-matrix nanocomposites. / L.M. Hamming et al. *Compos Sci Technol.* 2009. **69**. P. 1880–1886.

561. The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data. / A. Sargsyan et al. *Eur Polym J.* 2007. **43**. P. 3113–3127.
562. Fragiadakis D., Pissis P., Bokobza L. Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Polymer.* 2005. **46**. P. 6001–6008.
563. Retarded crystallization in polyamide/layered silicates nanocomposites caused by an immobilized interphase. / A. Wurm et al. *Macromol.* 2010. **43**. P. 1480–1487.
564. Glass transition and segmental dynamics in poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites. / P. Klonos et al. *Thermochim Acta.* 2015. **617**. P. 44–53.
565. Crystallization behavior of nanocomposites based on poly(l-lactide) and MgAl layered double hydroxides - Unbiased determination of the rigid amorphous phases due to the crystals and the nanofiller. / J. Leng et al. *Polymer.* 2017. **108**. P. 257–264.
566. Dynamics at the polymer/nanoparticle interface in poly(2-vinylpyridine)/silica nanocomposites. / A.P.Holt et al. *Macromol.* 2014. **47**. P. 1837–1843.
567. Rigid amorphous fraction and segmental dynamics in nanocomposites based on poly(L-lactic acid) and nano-inclusions of 1-3D geometry studied by thermal and dielectric techniques. / P. Klonos et al. *Eur Polym J.* 2016. **82**. P. 16–34.
568. Füllbrandt M., Purohit P.J., Schönhals A. Combined FTIR and dielectric investigation of poly(vinyl acetate) adsorbed on silica particles. *Macromol.* 2013. **46**. P. 4626–4632.
569. Effects of molecular weight below the entanglement threshold on interfacial nanoparticles/polymer dynamics. / P. Klonos et al. *Macromol.* 2016. **49**, P. 9457–9473.
570. Polymer Dynamics in PEG-Silica Nanocomposites: Effects of Polymer Molecular Weight, Temperature and Solvent Dilution. / S.Y. Kim et al. *Macromol.* 2012. **45**. P. 4225–4237.

571. Şerbescu A., Saalwächter K. Particle-induced network formation in linear PDMS filled with silica. *Polymer*. 2009. **50**. P. 5434–5442.
572. Scheutjens J.M.H.M., Fler G.J. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms. *J Phys Chem*. 1979. **83**. P. 1619–1635.
573. Klonos P., Kyritsis A., Pissis P. Effects of surface modification and thermal annealing on the interfacial dynamics in core-shell nanocomposites based on silica and adsorbed PDMS. *Eur Polym J*. 2015. **70**. P. 342–359.
574. Klonos P., Kyritsis A., Pissis P. Interfacial dynamics of polydimethylsiloxane adsorbed on fumed metal oxide particles of a wide range of specific surface area. *Polymer*. 2015. **77**. P. 10–13.
575. Unexpected molecular weight effect in polymer nanocomposites. / S.Cheng et al. *Phys Rev Lett*. 2016. **116**. 038302.
576. Mansfield K.F., Theodorou D.N. Interfacial structure and dynamics of macromolecular liquids: A Monte Carlo simulation approach. *Macromol*. 1989. **22**. P. 3143–3152.
577. Daoulas K.C., Harmandaris V.A., Mavrantzas V.G. Detailed atomistic simulation of a polymer melt/solid interface: structure, density, and conformation of a thin film of polyethylene melt adsorbed on graphite. *Macromol*. 2005. **38**. P. 5780–5795.
578. Structural and conformational properties of poly(ethylene oxide)/silica nanocomposites: effect of confinement. / A.N. Rissanou et al. *Macromol*. 2017. **50**. P. 6273–6284.
579. Fragiadakis D., Bokobza L., Pissis P. Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocomposites. *Polymer*. 2011. **52**. P. 3175–3182.
580. Klonos P., Kyritsis A., Pissis P. Interfacial and confined dynamics of PDMS adsorbed at the interfaces and in the pores of silica-gel: Effects of surface modification and thermal annealing. *Polymer*. 2016. **84**. P. 38–51.
581. Klonos P., Pissis P., Kyritsis A. Effects of hydration/ dehydration on interfacial polymer fraction and dynamics in nanocomposites based on metal-

- oxides and physically adsorbed polymer. *J Phys Chem. C.* 2107. **121**. P. 19428–19441.
582. Klonos P.A. Crystallization, glass transition, and molecular dynamics in PDMS of low molecular weights: a calorimetric and dielectric study. *Polymer.* 2018. **159**. P. 169–180.
583. Molecular weight dependence of glassy dynamics in linear polymers revisited. / J. Hintermeyer et al. *Macromol.* 2008. **41**. P. 9335–9344.
584. Aranguren M.I. Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing. *Polymer.* 1998. **39**. P. 4897–4903.
585. Klonos P., Pissis P. Effects of interfacial interactions and of crystallization on rigid amorphous fraction and molecular dynamics in polylactide/silica nanocomposites: a methodological approach. *Polymer.* 2017. **112**. P. 228–243.
586. Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. F. Kremer, A. Schönhal. NY: Springer, 2003. 750 p.
587. Havriliak S., Negami S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer.* 1967. **8**. P. 161–210.
588. Morphology, molecular dynamics, and interfacial phenomena in systems based on silica modified by grafting polydimethylsiloxane chains and physically adsorbed polydimethylsiloxane. / P.A. Klonos et al. *Macromolecules.* 2019. **52**. P. 2863-2877. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00155.
589. Donth E.-J. The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials. *Springer series in materials science.* Springer: Berlin, 2001. V. 48. 436 p.
590. Moll J., Kumar S.K. Glass Transitions in Highly Attractive Highly Filled Polymer Nanocomposites. *Macromol.* 2012. **45**. P. 1131–1135.
591. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. / X. Zhang et al. *J Mater Chem.* 2008. **18**. P. 621–633.
592. Yoneda T., Morimoto T. Water repellent coating for automobile window glass. *Reports Research Laboratory Asahi Glass Co Ltd.* 1998. **48**. P. 83–94.

593. Preparation of the multifunctional antireflective films from a templating composite silica sol with entwining structures. / X. Meng et al. *Surf Coat Tech.* 2013. **236**. P. 518–524.
594. Wettability of modified silica layers deposited on glass support activated by plasma. / K. Terpilowski et al. *Appl Surf Sci.* 2015. **353**. P. 843–850. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.200.
595. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. / J. Bravo et al. *Langmuir.* 2007. **23**. P. 7293–7298. DOI: 10.1021/la070159q.
596. Superhydrophobic polyurethane and silica nanoparticles coating with high transparency and fluorescence. / C. Jiang et al. *J Appl Polym Sci.* 2013. **129**. P. 2959–2965.
597. Plant Surfaces: Structures and Functions for Biomimetic Innovations. / W. Barthlott et al. *Nano-Micro Lett.* 2017. **9**. 23. DOI: 10.1007/s40820-016-0125-1.
598. Parker A.R., Lawrence C.R. Water capture by a desert beetle. *Nature.* 2001. **414**. P. 33–34.
599. Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethylsilanized silica nanoparticles-based sol-gel processing. / M. Manca et al. *Langmuir.* 2009. **25**. P. 6357–6362.
600. Manca M., Cannavale A., Marco L.D., Aric A.S., Cingolani R., Gigli G. Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method. / M. Manca et al. *Appl Surf Sci.* 2010. **257**. P. 333–339.
601. Latthe S.S, Hirashima H., Rao A.V. TEOS based water repellent silica films obtained by a co-precursor sol-gel method. *Smart Mater Struct.* 2009. **18**. P. 1–6.
602. Optically transparent superhydrophobic silica-based films. / H. Shang et al. *Thin Solid Films.* 2005. **472**. P. 37–43.
603. Sol-gel derived coatings on glass. / D.R. Uhlmann et al. *J Non-Cryst Solids.* 1997. **218**. P. 113–122. DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00162-2
604. Water repellent porous silica films by sol-gel dip coating method. / A.V. Rao et al. *J Colloid Interface Sci.* 2010. **352**. P. 30–35.

605. Facile preparation of super-hydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol–gel process. / H. Yang et al. *Appl Surf Sci.* 2010. **256**. P. 4095–4102.
606. Superhydrophobic optically transparent silica films formed with a eutectic liquid. / Y. Xiu et al. *Thin Solid Films.* 2009. **517**. P. 1610–1615.
607. Bautista M.C., Morales A. Silica antireflective films on glass produced by the sol–gel method. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2003. **80**. P. 217–225.
608. Huang S., Shen Y., Chen H. Study on the hydrophobic surfaces prepared by two-step sol–gel process. *Appl Surf Sci.* 2009. **255**. P. 7040–7046
609. Porous SiO₂ anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules. / H.K. Raut et al. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2013. **111**. P. 9–15.
610. Novel pathways for the preparation of silica antireflective films: Improvement in mechanical property. / F. Chi et al. *Mater Lett.* 2011. **65**. P. 1095–1097. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.025.
611. Mechanical and chemical properties of thick hybrid sol-gel silica coatings from acid and base catalysed sols. / A. Mehner et al. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2010. **54**. P. 355–362.
612. Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings. / B.J.Basu et al. *J Sol–Gel Sci Technol.* 2010. **56**. P. 278–286.
613. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. / L. Feng et al. *Adv Mater.* 2002. **14**. P. 1857–1860.
614. Marmur A. From hydrophilic to superhydrophobic: theoretical conditions for making high-contact-angle surfaces from low-contact-angle materials. *Langmuir.* 2008. **24**. P. 7573–7579.
615. Genzer J., Efimenko E., Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review. *Biofouling.* 2006. **22**. P. 339–360.

616. Öner D., McCarthy T.J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*. 2000. **16**. P. 7777–7782.
617. A novel route to control refractive index of sol-gel derived nano-porous silica films used as broadband antireflective coatings. / G. Wu et al. *Mater Sci Eng B*. 2000. **78**. P. 135–139.
618. Mannari V., Niknahad M. Design, development and evaluation of super hydrophobic coatings. *PCI Magazine*. 2015. [Электронный ресурс]: PCI Paint & Coatings Industry website/Topics/Resins/Polymers. Режим доступа: <http://www.pcimag.com/articles/100918-design-development-and-evaluation-of-super-hydrophobic-coatings>. (дата звернення: 13.01.2021). Назва з екрану.
619. Microstructure control of nanoporous silica thin film prepared by sol-gel process. / Y. Xiao et al. *J Mater Sci Technol*. 2007. **23**. P. 504-508.
620. Porous superhydrophobic silica films by sol-gel process. / S.S. Latthe et al. *Microporous Mesoporous Mater*. 2010. **130**. P. 115–121.
621. Sol-gel preparation of hydrophobic silica antireflective coatings with low refractive index by base/acid two step catalysis. / S. Cai et al. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014. **6**. P. 11470–11475. DOI: 10.1021/am501972y.
622. Superhydrophobic films from raspberry-like particles. / W. Ming et al. *Nano Lett*. 2005. **5**. P. 2298–2301.
623. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. / J. Bravo et al. *Langmuir*. 2007. **23**. P. 7293–7298.
624. Huang W.H., Lin C.S. Robust superhydrophobic transparent coatings fabricated by a low-temperature sol-gel process. *Appl Surf Sci*. 2014. **305**. P. 702–709.
625. Biomimetic multifunctional surfaces inspired from animals. / Z. Han et al. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016. **234**. P. 27–50.
626. Greene M. Beetle's back helps surfaces collect water. *Materials Today*. 2006. **9**. P. 7–8.

627. Mimicking a *Stenocara* beetle's back for microcondensation using plasmachemical patterned superhydrophobic–superhydrophilic surfaces. / R.P. Garrod et al. *Langmuir*. 2007. **23**. P. 689–693.
628. White B., Sarkar A., Kietzig A.M. Fog-harvesting inspired by the *Stenocara* beetle—An analysis of drop collection and removal from biomimetic samples with wetting contrast. *Appl Surf Sci*. 2013. **284**. P. 826–836.
629. Fabrication of Namib Beetle Inspired Biomimetic Amphi-Phobic Surfaces Using Adsorbed Water as a Monomer. / S. Oyola-Reynoso et al. *Procedia Engineering*. 2016. **141**. P. 59–62.
630. Darmain T., Guittard F. Templateless electrodeposition of conducting polymer nanotubes on mesh substrates for high water adhesion. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2016. **7**. P. 64–68.
631. Flat conjugated polymers combining a relatively low HOMO energy level and band gap: polyselenophenes versus polythiophenes. / E. Poverenov et al. *J Mater Chem*. 2012. **22**. P. 14645–14655.
632. Hertl W., Hair M.L. Reaction of hexamethyldisilazane with silica. *J Phys Chem*. 1971. **75**. P. 2181–2185.
633. Liang Y., Anwender R. Disilazane functionalization of large-pore hybrid periodic mesoporous organosilicas. *J Mater Chem*. 2007. **17**. P. 2506–2516.
634. Atmospheric pressure plasma treatment of fused silica, related surface and near-surface effects and applications. / C. Gerhard et al. *Plasma Chem Plasma Process*. 2013. **33**. P. 895–905.
635. The glow and no glow zone effect on surface wettability modified in O₂ or hexamethyldisilazane cold plasma treatment. / K. Chen et al. *Desalination*. 2008. **233**. P. 227–231. DOI: 10.1016/j.desal.2007.09.047.
636. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films. / I. Woodward et al. *Langmuir*. 2003. **198**. P. 3432–3438.
637. Belkind A., Gershman S. Plasma cleaning of surfaces. *Vacuum Technol Coat*. 2008. **11**. P. 46–57.

638. Diffuse coplanar surface barrier discharge for cleaning and activation of glass substrate. / V. Štěpánová et al. *Chem Listy*. 2012. **106**. P. 1495–1498.
639. Atmospheric pressure plasmas: a review. / C. Tendero et al. *Spectrochim Acta B*. 2006. **61**. P. 2–30.
640. Lim K., Lee D. Surface modification of glass and glass fibres by plasmasurface treatment. *Surf Interface*. 2004. **36**. P. 254–258.
641. Krishnamurthy V., Kamel I.L. Argon plasma treatment of glass surfaces. *J Mater Sci*. 1989. **249**. P. 3345–3352.
642. Low-temperature atmospheric pressure argon plasma treatment and hybrid laser-plasma ablation of barite crown and heavy flint glass. / C. Gerhard et al. *Appl Opt*. 2012. **51**. P. 3847–3852.
643. Kern W., Puotinen D.A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Rev*. 1970. **31**. P. 187–206.
644. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. NY: Academic Press, 1990. 924 p.
645. Surface properties of metal alloys used in aviation after plasma treatment. / K. Terpiłowski et al. *Surf Interface Anal*. 2017. **49**. P. 647–653.
646. Chibowski E., Terpiłowski K. Comparison of apparent surface free energy of some solids determined by different approaches. *Contact Angle, Wettability and Adhesion, V.6*, / ed. K.L. Mittal. Leiden: Brill NV, 2009. P. 283–299.
647. Chibowski E. On some relations between advancing, receding and Young's contact angles. *Adv Colloid Interf Sci*. 2007. **133**. P. 51–59.
648. Chibowski E. Apparent surface free energy of superhydrophobic surfaces. *J Adhes Sci Technol*. 2011. **25**. P. 1323–1336.
649. Chibowski E. Some problems of characterization of a solid surface via the surface free energy changes. *Adsorpt Sci Technol*. 2017. **35**. P. 647-659.
650. Tadmor R., Yadav P.S. As-placed contact angles for sessile drops. *J Colloid Interface Sci*. 2008. **317**. P. 241–246.

651. Tadmor R. Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles. *Langmuir*. 2004. **20**. P. 7659–7664.
652. Solid-Liquid Work of Adhesion. / R. Tadmor et al. *Langmuir*. 2017. **33**. P. 3594–3600.
653. Tadmor R. Line energy, line tension and drop size. *Surface Sci*. 2008. **602**. P. L108–L111. DOI: 10.1016/j.susc.2008.05.018.
654. Terpilowski K. Surface free energy of superhydrophobic materials obtained by deposition of polymeric particles on glass. *Advances in contact angle, wettability and adhesion, vol. 2* / Ed. K.L. Mittal. Beverly: John Wiley & Sons Inc. 2015, P. 381–395.
655. Das S., Majumder B., Bhaumik S. Effect of wettability on micro- and nanostructure surface using sessile droplet contact angle for heat transfer application. *Iran J Sci Technol Trans Mech Eng*. 2017. **41**. P. 129–140.
656. Christophe A.B. Valley to peak ratio as a measure for the separation of two chromatographic peaks. *Chromatographia*. 1971. **4**. P. 455-458. DOI: 10.1007/bf02268814
657. Young T. An essay on the cohesion of fluids. *Philos Trans R Soc Lond*. 1805. **95**. P. 65–87. DOI: 10.1098/rstl.1805.0005.
658. Terpilowski K., Rymuszka D. Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma. *Glass Phys Chem*. 2016. **42**. P. 535–541.
659. Terpilowski K., Goncharuk O. Hydrophobic properties of hexamethyldisilazane modified nanostructured silica films on glass: Effect of plasma pre-treatment of glass and polycondensation features. *Materials Research Express*. 2018. **5**. 016409. DOI: 10.1088/2053-1591/aaa2c6.
660. Terpilowski K., Goncharuk O., Gun'ko V.M. Macro and micro wettability of hydrophobic siloxane films with hierarchical surface roughness. *Smart Materials and Structures*. 2018. **27**. 075002. DOI: 10.1088/1361-665X/aac243.

661. Latthe S.S., Hirashima H., Rao A.V. TEOS based water repellent silica films obtained by a co-precursor sol–gel method. *Smart Materials and Structures*. 2009. **18**. 095017. DOI: 10.1088/0964-1726/18/9/095017.
662. Rymuszka D., Terpiłowski K., Hołysz L. Influence of volume drop on surface free energy of glass. *Annales UMCS Sectio AA. LXVIII*. 2013. **1–2**. P. 121–132.
663. Terpiłowski K., Rymuszka D. Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma. *Glass Phys Chem*. 2016. **42**. P. 535–541.
664. Droplet impact on superhydrophobic surfaces: A review of recent developments. / D. Khojasteh et al. *J Ind Eng Chem*. 2016. **42**. P. 1–14.
665. Pretsch E., Bühlmann Ph., Badertscher M. Structure Determination of Organic Compounds. Fourth, Revised and Enlarged Edition. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2009, 448 p.
666. Cong J., Zhang B. Methodology for evaluating manufacturability of composite materials. *Appl. Compos. Mater*. 2012. **19**. P. 189–201.
667. Banasiak A., Sterzyński, T. Właściwości kompozytów polimerowych PE + talk. *Kompozyty*. 2002. **2**. P. 126–130.
668. Nosonovsky M. Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces. *Langmuir*. 2007. **23**. P. 3157–3161.
669. Yeh K.Y., Chen L.J., Chang J.Y. Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces. *Langmuir*. 2008. **24**. P. 245–251.
670. Drop impact upon micro- and nanostructured superhydrophobic surfaces. / P. Tsai et al. *Langmuir*. 2009. **25**. P. 12293–12298.
671. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial Eng Chem*. 1936. **28**. P. 988–994. DOI: 10.1021/ie50320a024.
672. Wenzel R.N. Surface roughness and contact angle. *J Phys Colloid Chem*. 1949. **53**. P 1466–1467. DOI: 10.1021/j150474a015.
673. Wetting Transitions on Hierarchical Surfaces. / K.L. Cho et al. *J Phys Chem C*. 2012. **116**. P. 26810–26815. DOI: 10.1021/jp3088463.

674. Lee J.M., Lee S.-H., Ko J.S. Dynamic lateral adhesion force of water droplets on microstructured hydrophobic surfaces. *Sens Actuators B*. 2015. **213**. P. 360–367.
675. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*. 1944. **40**. P. 546–551. DOI: 10.1039/TF94444000546.
676. Li W., Amirfazli A. Microtextured superhydrophobic surfaces: a thermodynamic analysis. *Adv Colloid Interface Sci*. 2007. **132**. P. 51–68. DOI: 10.1016/j.cis.2007.01.001.
677. Fan H., Gong J. P. Fabrication of bioinspired hydrogels: Challenges and opportunities. *Macromolecules*. 2020. **53**. P. 2769-2782 DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00238.
678. Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology. / N.A. Peppas et al. *Adv. Mater*. 2006. **18**. P. 1345–1360. DOI: 10.1002/adma.200501612.
679. Magnetic actuated pH-responsive hydrogel-based soft micro-robot for targeted drug delivery. / H. Li et al. *Smart Mater. Struct*. 2016. **25**. 027001, 9 pp. DOI: 10.1088/0964-1726/25/2/027001.
680. Van Vlerken L., Amiji M. Multi-functional polymeric nanoparticles for tumour-targeted drug delivery, *Expert Opin. Drug Deliv*. 58 (2006) 3–205. DOI: 10.1517/17425247.3.2.205
681. Haley B., Frenkel E. Nanoparticles for drug delivery in cancer treatment, *Urol. Oncol*. 26 (2008) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.urolonc.2007.03.015>
682. Kruti S.S., Swapnil S. Nanogels: An overview of properties, biomedical applications and obstacles to clinical translation. *J. of Controlled Release*. 2016. **240**. P. 109–126.
683. Langer R., Tirrell D. Designing materials for biology and medicine. *Nature*. 2004. **428**. P. 487–492. DOI: 10.1038/nature02388
684. Thermosensitive ionic microgels via surfactant-free emulsion copolymerization and in situ quaternization cross-linking. / Z. Xianjing et al. *Appl Mater Interfaces*. 2014. **6**. P. 4498–4513.

685. Insight into hydrogels. / S.Khan et al. *Des. Monomers Polym.* 2016. **19**. P. 456–478. DOI: 10.1080/15685551.2016.1169380.
686. Samchenko Y.; Ulberg Z.; Korotych O. Multipurpose smart hydrogel systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. **168**. P. 247–262. DOI: 10.1016/j.cis.2011.06.005.
687. Alexander C. Temperature- and pH-responsive smart polymers for gene delivery. *Expert Opin. Drug Deliv.* 2006. **3**. P. 573–581. DOI: 10.1517/17425247.3.5.573.
688. Biocompatible functionalized polyglycerol microgels with cell penetrating properties. / D. Steinhilber et al. *Chem. Int. Ed.* 2013. **52**. P. 13538–13543.
689. Garbern J. C., Hoffman A. S., Stayton P. S. Injectable pH- and temperature-responsive poly*N*-isopropylacrylamide-co-propylacrylic acid. Copolymers for delivery of angiogenic growth factors. *Biomacromolecules.* 2010. **11**. P. 1833–1839. DOI: 10.1021/bm100318z.
690. Molina M., Giulbudagian M., Calderón M. Positively charged thermoresponsive nanogels for anticancer drug delivery. *Macromol. Chem. Phys.* 2014. **215**. P. 2414–2419. DOI: 10.1002/macp.201400286.
691. *N*-isopropylacrylamide-based fine dispersed thermosensitive ferrogels obtained via in-situ technique. / O. Korotych et al. *Mater. Science and Engineering C.* 2013. **33**. P. 892–900. DOI: 10.1016/j.msec.2012.11.017.
692. Thermosensitive hydrogels and microgels based on *N*-isopropylacrylamide and acrylamide with incorporated magnetite. / O. Korotych et al. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties.* Sumy State University. 2013. **2**. P. 03NCNN31-1 – 03NCNN31-4.
693. Poly(*N*-isopropylacrylamide)/polydopamine/clay nanocomposite hydrogels with stretchability, conductivity, and dual light- and thermo- responsive bending and adhesive properties. / X. Di et al. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* 2019. **177**. P. 149–159. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.01.058
694. Zha L., Banik B., Alexis F. Stimulus responsive nanogels for drug delivery. *Soft Matter.* 2011. **7**. P. 5908–5916. DOI: 10.1039/c0sm01307b.

695. Challenges in chemotherapy delivery: comparison of standard chemotherapy delivery to locoregional vascular mass fluid transfer. / R.J. Lane et al. *Futur. Oncol.* 2018. **14**. P. 647–663. DOI: 10.2217/fon-2017-0546.
696. Advances in hydrogels applied to degenerative diseases. / D. Mawad et al. *Curr. Pharm. Des.* 2012. **18**. P. 2558–2575. DOI: 10.2174/138161212800492895.
697. Surface engineering of nanoparticles with ligands for targeted delivery to osteosarcoma. / X. Huang et al. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* 2020. **190**. 110891. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2020.110891.
698. Chemotherapy with anticancer drugs encapsulated in solid lipid nanoparticles. / H. Wong et al. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2007. **59**. P. 491–504. DOI: 10.1016/j.addr.2007.04.008.
699. Smart stimuli sensitive nanogels in cancer drug delivery and imaging: a review. / S. Maya et al. *Curr. Pharm. Des.* 2013. **19**. P. 7203–7218. DOI: 10.2174/138161281941131219124142.
700. Phase Transition Effects on Mechanical Properties of NIPA Hydrogel. / N. Zhang et al. *Polymers (Basel).* 2018. **10**. 358. DOI: 10.3390/polym10040358
701. Swelling of poly(N-isopropylacrylamide) P(NIPA)-based hydrogels with bacterial-synthesized prodigiosin for localized cancer drug delivery. / Y. Danyuo et al. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2016. **59**. P. 19–29. DOI: 10.1016/j.msec.2015.09.090.
702. Anomalous release kinetics of prodigiosin from poly-n-isopropyl-acrylamid based hydrogels for the treatment of triple negative breast cancer. / Y. Danyuo et al. *Sci Rep.* 2019. **9**. 3862. doi: 10.1038/s41598-019-39578-4.
703. Polyethylene glycol (PEG)-Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) based thermosensitive injectable hydrogels for biomedical applications. / A. Alexander et al. *Eur J Pharm Biopharm.* 2014 **88**. P. 575–85. DOI: 10.1016/j.ejpb.2014.07.005.
704. Gola A, Knysak T, Musial W. The Influence of Anionic Initiator on the Selected Properties of Poly-N-Isopropyl Acrylamide Evaluated for Controlled Drug Delivery. *Molecules.* 2016. **22**. 23. DOI: 10.3390/molecules22010023.

705. Pekcan Ö., Okudan A., Altay A. Investigation of the effects of different hydrophilic and hydrophobic comonomers on the volume phase transition temperatures and thermal properties of n-isopropylacrylamide-based hydrogels. *Int J Polymer Sci.* 2019. **2019**. 7324181. DOI: 10.1155/2019/7324181.
706. Temperature-induced phase transition in hydrogels of interpenetrating networks of poly(N-isopropylacrylamide) and polyacrylamide. / M. Radecki et al. *Eur Polym J.* 2015. **68**. P. 68–79.
707. Tuning of volume phase transition for poly(N-isopropylacrylamide) ionogels by copolymerization with solvatophilic monomers. / B. Timothy et al. *Soft Matter.* 2018. **14**. P. 7664–7670.
708. Hydrophobic collapse initiates the poly(N-isopropylacrylamide) volume phase transition reaction coordinate. / T.Y. Wu et al. *J Phys Chem B.* 2018. **122**. P. 3008–3014.
709. Lue S.J., Chen C.-H., Shih C.-M. Tuning of lower critical solution temperature (LCST) of poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *J Macromol Sci B.* 2011. **50**. P. 563–579.
710. Shah N., Patel K.R. Formulation and development of hydrogel for polyacrylamide-co-acrylic acid. *J. Pharm. Sci. Biosci. Res.* 2014, **4**. P. 114–120.
711. Gelatin effects on the physicochemical and hemocompatible properties of gelatin/PAAm/Laponite nanocomposite hydrogels. / C. Li et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. **7**. P. 18732–18741. DOI: 10.1021/acsami.5b05287.
712. Gao H., Wang N., Hu X. Double hydrogen-bonding pH-sensitive hydrogels retaining high-strengths over a wide pH range. *Macromolecular rapid communications.* 2013. **34**. P. 63–68. DOI: 10.1002/marc.201200548
713. Гідрогелеві нанокompозити для термоініційованого вивільнення фотосенсибілізаторів. / Ю.М. Самченко та ін. Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології / Національний університет "Києво-Могилянська академія". К.: ВПЦ НаУКМА, 2015. Т. 170. С. 34–39.

714. Dalwadi C., Patel G. Application of nanohydrogels in drug delivery systems: recent patents review. *Recent Pat. Nanotechnol.* 2015. **9**. P. 17–25. DOI: 10.2174/1872210509666150101151521.
715. The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: a review. / L.A. Rodrigues et al. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2012. **103**. P. 642–651. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2012.10.068.
716. Schwall C., Banerjee I. Micro- and nanoscale hydrogel systems for drug delivery and tissue engineering. *Materials Basel.* 2009. **2**. P. 577–612. DOI: 10.3390/ma2020577.
717. Functional nanogels for biomedical applications. / M. Asadian-Birjand et al. *Curr. Med. Chem.* 2012. **19**. P. 5029–5043.
718. Klouda L., Mikos A.G. Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2008. **68**. P. 34–45. DOI: 10.1016/j.ejpb.2007.02.025.
719. Haraguchi K., Takehisa T., Fan S. Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly*N*-isopropylacrylamide and clay. *Macromolecules.* 2002. **35**. P. 10162–10171. DOI: 10.1021/ma021301r.
720. Haraguchi K., Murata K., Takehisa T. Stimuli-responsive nanocomposite gels and soft nanocomposites consisting of inorganic clays and copolymers with different chemical affinities. *Macromolecules.* 2012. **45**. P. 385–391. DOI: 10.1021/ma202114z.
721. Richtering W., Saunders B.R. Gel architectures and their complexity. *Soft Matter.* 2014. **10**. P. 3695–3702. DOI: 10.1039/C4SM00208C
722. High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics. / Y. Liu et al. *Polym.* 2006. **47**. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.11.030
723. Network chain density and relaxation of in situ synthesized polyacrylamide/hectorite clay nanocomposite hydrogels with ultra-high tensibility. / L.J.Xiong et al. *Polym.* 2008. **49**. P. 5064–5071.

724. Kokabi M., Sirousazar M., Hassan Z.M. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *Eur. Polym. J.* 2007. **43**. P. 773–781.
725. Wang Y., Chen D.J. Preparation and characterization of a novel stimuli-responsive nanocomposite hydrogel with improved mechanical properties. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. **372**. P. 245–251.
726. Thomas P.C., Cipriano B.H., Raghavan S.R. Nanoparticle-crosslinked hydrogels as a class of efficient materials for separation and ion exchange. *Soft Matter*. 2011. **7**. P. 8192–8197. DOI: 10.1039/C1SM05369H
727. Nie J., Du B., Oppermann W. Swelling, elasticity, and spatial inhomogeneity of poly*N*-isopropylacrylamide./Clay nanocomposite hydrogels. *Macromolecules*. 2005. **38**. P. 5729–5736. DOI: 10.1021/ma050589s.
728. Mechanism of forming organic/inorganic network structures during in-situ free-radical polymerization in PNIPA–clay nanocomposite hydrogels. / K. Haraguchi et al. *Macromolecules*. 2005. **38**. P. 3482–3490. DOI: 10.1021/ma047431c.
729. Shibayama M., Structure-mechanical property relationship of tough hydrogels. *Soft Matter*. 2012. **8**. P. 8030–8038. DOI: 10.1039/C2SM25325A
730. Poly(*N*-isopropylacrylamide)–clay based hydrogels controlled by the initiating conditions: evolution of structure and gel formation. / B. Strachota et al. *Soft Matter*. 2015. **11**. P. 9291–9306. DOI: 10.1039/C5SM01996F
731. Thermosensitive hydrogel nanocomposites with magnetic laponite nanoparticles. / O. Goncharuk et al. *Appl Nanosci.* 2020. **10**. P. 4559–4569. DOI: 10.1007/s13204-020-01388-w.
732. Recent advances in clay mineral-containing nanocomposite hydrogels. / L.Z. Zhao et al. *Soft Matter*. 2015. **11**. P. 9229–9246. DOI: 10.1039/C5SM01277E
733. Haraguchi K. Nanocomposite hydrogels. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2007. **11**. 47–54. DOI: 10.1016/j.cossms.2008.05.001.
734. Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly*N,N*-dimethylacrylamide and clay. / K. Haraguchi et al. *Macromolecules*. 2003. **36**. P. 5732–5741. DOI: 10.1021/ma034366i.

735. Structure of laponite-styrene precursor dispersions for production of advanced polymer-clay nanocomposites. / R. Fartaria et al. *Soft Matter*. 2011. **7**. P. 9157–9166. DOI: 10.1039/C1SM05935A.
736. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects. / J.K. Patra et al. *J Nanobiotechnol*. 2018. **16**. 71. DOI: 10.1186/s12951-018-0392-8.
737. Magnetic nanoparticle drug delivery systems for targeting tumor. / V.V. Mody et al. *Appl Nanosci*. 2014. **4**. P. 385–392. DOI: 10.1007/s13204-013-0216-y.
738. Synthesis and characterization of magnetite nano particles with high selectivity using in-situ precipitation method. / H. Rashid et al. *Separation Sci Technol*. 2020. **55**. P. 1207–1215. DOI: 10.1080/01496395.2019.1585876
739. Microfluidic Synthesis of vinblastine-loaded multifunctional particles for magnetically responsive controlled drug release. / K.-S. Huang et al. *Pharmaceutics*. 2019. **11**. 212. DOI: 10.3390/pharmaceutics11050212.
740. Wallyn J., Anton N., Vandamme T.F. Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications – a review. *Pharmaceutics*. 2019. **11**. 601. DOI: 10.3390/pharmaceutics11110601.
741. Synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles from iron pivalate clusters. / K. Abdulwahab et al. *Dalt Trans*. 2013. **42**. P. 196–206. DOI: 10.1039/C2DT32478D
742. Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. / S. Liu et al. *Adv Colloid Interface Sci*. 2020. **281**. 102165. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102165.
743. Majidi S.M., Hadjmohammadi M.R. Dimethyldioctadecylanimonium bentonite immobilized magnetic chitosan nanoparticles as an efficient adsorbent for vortex-assisted magnetic dispersive micro-solid-phase extraction of celecoxib from human breast milk, plasma and urine samples. *Biomedical Chromatography*. 2020. **34**. e4877. DOI: 10.1002/bmc.4877.

744. Hagarová I. Magnetic solid phase extraction as a promising technique for fast separation of metallic nanoparticles and their ionic species: a review of recent advances. *J Analyt Meth Chemistry*. 2020. **2020**. 8847565. DOI: 10.1155/2020/8847565.
745. Magnetic bio-derivatives: preparation and their uses in biotechnology. / M.P. Cabrera et al. *Applied Surface Science*. / Ed. G. Injeti. 2019. Edited Volume and chapters. DOI: 10.5772/intechopen. 85748.
746. Wallyn J., Anton N., Vandamme T.F. Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications – a review. *Pharmaceutics*. 2019. **11**. DOI: 601.10.3390/pharmaceutics11110601.
747. Farajzadeh M.A., Yadeghari A., Khoshmaram L. Magnetic solid phase extraction using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}_8$ nanoparticles performed in a narrow-bore tube followed by dispersive liquid–liquid microextraction for extraction and preconcentration of nine pesticides. *New J Chemistry*. 2018. **42**. P. 6215-6224. DOI: 10.1039/C8NJ00501J.
748. Manilo M., Lebovka N., Barany S. Electrokinetic study of impact of laponite flakes on stabilization of carbon nanotubes in aqueous suspensions. *Mater. Science and Engineering*. 2015. **40** P. 96–104.
749. Термочутливі та рН-чутливі гідрогелеві нанокompозити з магнітним лапонітом. / Ю.М. Самченко та ін. *Журнал Хроматографічного товариства*. 2018. **18**. С. 49–62.
750. Okay O., Oppermann W. Polyacrylamide–clay nanocomposite hydrogels: rheological and light scattering characterization. *Macromolecules*. 2007. **40**. P. 3378–3387.
751. Huili L., Renbao G., Shimei X. Surfactant-assisted synthesis of a transparent ionic nanocomposite hydrogel. *Appl Clay Sci*. 2014. **101**. P. 335–338.
752. Structure and dynamics of poly(NIPAA)–clay nanocomposite gels. / M. Shibayama et al. *Macromolecules*. 2004. **37**. P. 9606–9612.

753. Immobilization of magnetic iron oxide nanoparticles on laponite discs – an easy way to biocompatible ferrofluids and ferrogels. / V. Tzitzios et al. *J. Mater. Chem.* 2010. **20**. P. 5418–5428. DOI: 10.1039/c0jm00061b.
754. Exfoliation dynamics of laponite clay in aqueous suspensions studied by NMR relaxometry. / A. Karpovich et al. *Orient. J. Chem.* 2016. **32**. P. 1684–1683. DOI: 10.13005/ojc/320346.
755. Large scale structures in nanocomposite hydrogels. / E. Loizou et al. *Macromolecules*. 2005. **38**. P. 2047–2049. DOI: 10.1021/ma047411a.
756. Ngah W.S.W., Teonga L.C., Hanafiaha M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr Polym.* 2011. **83**. P. 1446–1456.
757. Kumar M.N.V.R. A review of chitin and chitosan applications. *React Funct Polym.* 2000. **46**. P. 1–27.
758. Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives – A review. / B. Liu et al. *JOUC*. 2013. **12**. P. 500–508.
759. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. / Z.Reddad et al. *Environ Sci Technol.* (2002) 36. P. 2067–2073.
760. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technol.* 2006. **97**. P. 1061–1085.
761. Abdel-Halim E.S., Al-Deyab S.S. Removal of heavy metals from their aqueous solutions through adsorption onto natural polymers. *Carbohydr Polym.* 2011. **84**. P. 454–458.
762. Kartel M.T., Kupchik L.A., Veisov B.K. Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions. *Chemosphere*. 1999. **38**. P. 2591–2596.
763. Characterisation and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins. / V.M. Dronnet et al. *Carbohydr Polym.* 1996. **30**. P. 253–263.
764. Investigation of the strontium (Sr(II)) adsorption of an alginate microsphere as a low-cost adsorbent for removal and recovery from seawater. / H.J. Hong et al. *J Environ Manage.* 2016. **165**. P. 263–270. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.09.040

765. Novel modified pectin for heavy metal adsorption. / F.T. Li et al. *Chin Chem Lett.* 2007. **18**. P. 325–328.
766. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. / Y.N. Mata et al. *Chem Eng J.* 2009. **150**. P. 289–301. DOI: 10.1016/j.cej.2009.01.001.
767. Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethylcellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. / H. Ren et al. *Carbohydr Polym.* 2016. **137**. P. 402–409.
768. Removal of the metal ions from aqueous solutions by nanoscaled low molecular pectin isolated from seagrass *Phyllospadix watensis*. / E. Khozhaenko et al. *Sci Total Environ.* 2016. **565**. P. 913–921.
769. Lakouraj M.M., Mojerlou F., Zare E.N. Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions. *Carbohydr Polym.* 2014. **106**. P. 34–41.
770. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Res.* 2001. **35**. P. 613–618.
771. Kumar V., Kiran K. The Effect of Retail Environment on Retailer Performance. *J Bus Res.* 2000. **49**. P. 167–181.
772. Preparation and properties of organomineral adsorbent obtained by sol–gel technology. / T.M. Budnyak et al. *J Therm Anal Calorim.* 2016. **125**. P. 1335–1351. DOI 10.1007/s10973-016-5581-9.
773. Asgari S., Jahanshahi M., Rahimpour A. Cost-effective nanoporous Agar–Agar polymer/Nickel powder composite particle for effective bio-products adsorption by expanded bed chromatography. *J Chromatogr A.* 2014. **1361**. P. 191–202.
774. Sharma G., Pathania D., Naushad M. Preparation, characterization and antimicrobial activity of biopolymer based nanocomposite ion exchanger pectin zirconium(IV) selenotungstophosphate: Application for removal of toxic metals. *J Ind Eng Chem.* 2014. **20**. P. 4482–4490.

775. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano) materials for sustainable water treatment: A review. / M. Nasrollahzadeh et al. *Carbohydrate Polymers*. 2021. **251**. 116986.
776. Thakur S. An overview on alginate based bio-composite materials for wastewater remedial. *Materials Today: Proceedings*. 2021. **37**. P. 3305–3309. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.120.
777. Silica/alginate hybrid biomaterials and assessment of their covalent coupling. / Y. Vueva et al. *Applied Materials Today*. 2018. **11**. P. 1–12.
778. Rehbein P., Raguz N., Schwalbe H. Evaluating mechanical properties of silica-coated alginate beads for immobilized biocatalysis. *Biochem Eng J*. 2019. **141**. P. 225–231.
779. Melián-Martel N., Alonso J.J.S., Ruiz-García A. Combined silica and sodium alginate fouling of spiral-wound reverse osmosis membranes for seawater desalination. *Desalination*. 2018. **439**. P. 25–30.
780. Ahmadpoor F., Shojaosadati S.A., Mousavi S.Z. Magnetic silica coated iron carbide/alginate beads: Synthesis and application for adsorption of Cu(II) from aqueous solutions. *Int J Biol Macromol*. 2019. **128**. P. 941–947.
781. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives / X. Gao et al. *Int J Biol Macromol*. 2020. **164**. P. 4423–4434.
782. A strategy for the efficient removal of chlorophenols in petrochemical wastewater by organophilic and aminated silica@alginate microbeads: Taguchi optimization and isotherm modeling based on partition coefficient. / S.A. Younis et al. *J Hazardous Mater*. 2020. **397**. 122792.
783. An emulsification/internal setting technique for the preparation of coated and uncoated hybrid silica/alginate aerogel beads for controlled drug delivery. / C.A. Bugnone et al. *J Supercritical Fluids*. 2018. **142**. P. 1–9.
784. Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions / R.D.C. Soltani et al. *J Taiwan Inst Chemical Engineers*. 2014. **45**. P. 973–980.

785. Pectin-silica gels as matrices for controlled drug release in gastrointestinal tract. / F.V. Vityazev et al. *Carbohydrate Polymers*. 2017. **157**. P. 9–20.
786. Preparation and release characteristics of mesalazine loaded calcium pectin-silica gel beads based on callus cultures pectins for colon-targeted drug delivery. / E.A. Günter et al. *Int J Biol Macromol*. 2018. **120**. P. 2225–2233.
787. Pectin-conjugated silica microcapsules as dual-responsive carriers for increasing the stability and antimicrobial efficacy of kasugamycin. / C. Fan et al. *Carbohydrate Polymers*. 2017. **172**. P. 322–331.
788. Interlayer-free silica-pectin membrane for sea-water desalination. / E.L.A. Rampun et al. *Membrane Technology*. 2019. **2019**. P. 5–9.
789. Biocomposite membranes of highly methylated pectin and mesoporous silica SBA-15. / A.R. Nestic et al. *Composites: Part B*. 2014. **64**. P. 162–167.
790. Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye. / J. Benvenuti et al. *J Environ Chem Eng*. 2019. **7**. 103342.
791. Mesa M. Chitosan and silica as dietary carriers: Potential application for β -galactosidase, silicon and calcium supplementation. *Food Hydrocolloids*. 2020. **108**. 106067.
792. Chitosan/mesoporous silica hybrid aerogel with bactericidal properties as hemostatic material. / Y. Wang et al. *Eur Polym J*. 2021. **142**. 110132.
793. Jabli M. Synthesis, characterization, and assessment of cationic and anionic dye adsorption performance of functionalized silica immobilized chitosan biopolymer. *Int J Biol Macromol*. 2020. **153**. P. 305–316.
794. Chitosan mediated 5-Fluorouracil functionalized silica nanoparticle from rice husk for anticancer activity. / D. Dhinasekaran et al. *Int J Biol Macromol*. 2020. **156**. P. 969–980.
795. Girelli A.M. Quattrocchi L., Scuto F.R. Silica-chitosan hybrid support for laccase immobilization. *J Biotechnol*. 2020. **318**. P. 45–50.

796. Chitosan-functionalized natural magnetic particle@silica modified with (3-chloropropyl)trimethoxysilane as a highly stable magnetic adsorbent for gold(III) ion. / N. Nuryono et al. *Materials Chemistry Physics*. 2020. **255**. 123507.
797. Preparation of hybrid chitosan/silica composites via ionotropic gelation and its electrochemical impedance studies. / I.A.W. Maa et al. *Progr Org Coatings*. 2020. **145**. 105679.
798. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions // R.D.C. Soltani et al. *Int Biodeterioration Biodegradation*. 2013. **85**. 383e391.
799. Ultrafiltration-assisted retention of Cu(II) ions by adsorption on chitosan-functionalized colloidal silica particles. / A. Escoda et al. *Separation Purification Technol*. 2013. **118**. P. 25–32.
800. Microfluidic production of porous chitosan/silica hybrid microspheres and its Cu(II) adsorption performance // H. Zhao et al. *Chem Eng J*. 2013. **229**. P. 82–89.
801. One-pot synthesis of mesoporous chitosan-silica composite from sodium silicate for application in Rhenium(VII) adsorption. / W. Shana et al. *Micropor Mesopor Mat*. 2019. **278**. P. 44–53.
802. Modeling surface chemistry and adsorption behavior of biomimetic chitosan/silica hybrid materials. / J. Diosa et al. *J Mater Res Technol*. 2020. **9**. P. 8092–8103.
803. Adsorption of Cd (II) on chitosan–silica hybrid aerogel from aqueous solution. / K. Ebisike et al. *Environ Technol Innovation*. 2019. **14**. 100337.
804. Shamsheera K.O., Prasad A.R., Joseph A. Extended protection of mild steel in saline and acidic environment using stearic acid grafted chitosan preloaded with mesoporous-hydrophobic silica (mhSiO₂). *Surf Coatings Technology*. 2020. **402**. 126350. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126350.
805. Venkatesan J., Kim S.J. Nano-hydroxyapatite composite biomaterials for bone tissue engineering – A review. *J Biomed Nanotechnol*. 2014. **10**. P. 3124–3140. DOI: 10.1166/jbn.2014.189360. Venkatesan J., Kim S.J. Nano-

- hydroxyapatite composite biomaterials for bone tissue engineering – A review. *J Biomed Nanotechnol.* 2014. **10**. P. 3124-3140. DOI: 10.1166/jbn.2014.1893
806. Skwarek E., Janusz W., Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., Zarko V.I., Gdula K. Characteristics of surface and electrochemical properties of composites with fumed metal oxides and hydroxyapatite. *Adsorption.* 2016. **22**. P. 725–734. DOI: 10.1007/s10450-016-9770-4
807. Hydroxyapatite-hybridized chitosan/chitin whisker bionanocomposite fibers for bone tissue engineering applications. / A. Pangon et al. *Carbohydr Polym.* 2016. **144**. P. 419–427. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.02.053
808. Preparation and characterization of chitosan-natural nano hydroxyapatite-fucoidan nanocomposites for bone tissue engineering. / B. Lowe et al. *Int J Biol Macromol.* 2016. **93**. P. 1479–1487. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.02.054
809. Rogina A., Ivanković M., Ivanković H. Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite within chitosan matrix. *Materials Science and Engineering C.* 2013. **33**. P. 4539–4544.
810. Tsiourvas D., Sapalidis A., Papadopoulos T. Hydroxyapatite/chitosan-based porous three-dimensional scaffolds with complex geometries. *Mater Today Com.* 2016. **7**. P. 59–66.
811. Effect of alginate as polymer matrix on the characteristics of hydroxyapatite nanoparticles. / K.D. Son et al. *Mater Chem Phys.* 2012. **132**. P. 1041–1047.
812. Alginate composites for bone tissue engineering: A review. / J. Venkatesan et al. *Int J Biol Macromol.* 2015. **72**. P. 269–281.
813. New composite materials based on alginate and hydroxyapatite as potential carriers for ascorbic acid. / A. Ilie et al. *Int J Pharm.* 2016. **510**. P. 501–507.
814. Injectable alginate/hydroxyapatite gel scaffold combined with gelatin microspheres for drug delivery and bone tissue engineering. / J. Yan et al. *Mater Sci Eng C.* 2016. **63**. P. 274–284.
815. Rajkumar M., Meenakshisundaram N., Rajendran V. Development of nanocomposites based on hydroxyapatite/sodium alginate: Synthesis and characterization. *Mater Charact.* 2011. **62**. P. 469–479.

816. Kamalaldin N.A., Yahya B.H., Nurazreena A. Cell evaluation on alginate/hydroxyapatite block for biomedical application. *Procedia Chemistry*. 2016. **19**. P. 297–303. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.012.
817. Micro- and nano-hydroxyapatite as active reinforcement for soft biocomposites. / F. Munarin et al. *Int J Biol Macromolec*. 2015. **72**. P. 199–209. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.07.050.
818. A detailed study of homogeneous agarose/hydroxyapatite nanocomposites for load-bearing bone tissue. / J. Hu et al. *Int J Biol Macromolec*. 2016. **82**. P. 134–143.
819. Synthesis of nanosized hydroxyapatite/agarose powders for bonefiller and drug delivery application. / E. Kolanthai et al. *Mater Today Com*. 2016. **8**. P. 31–40.
820. Synthesis, structural, and adsorption properties and thermal stability of nanohydroxyapatite/polysaccharide composites. / E. Skwarek et al. *Nanoscale Res Lett*. 2017. **12**, 155. DOI: 10.1186/s11671-017-1911-5.
821. Biomimetic multicomponent polysaccharide/nano-hydroxyapatite composites for bone tissue engineering. / L. Junjie et al. *Carbohydr Polym*. 2011. **85**. P. 885–894.
822. Formation of nano-hydroxyapatite crystal in situ in chitosan–pectin polyelectrolyte complex network. / L. Junjie et al. *Mater Sci Eng C*. 2010. **30**. P. 795–803.
823. Reactive hydroxyapatite fillers for pectin biocomposites. / F. Munarin et al. *Mater Sci Eng C*. 2014. **45**. P. 154–161.
824. Janusz W., Skwarek E. Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite. *Adsorption*. 2016. **22**. P. 697–706. DOI: 10.1007/s10450-016-9761-5.
825. Skwarek E., Janusz W. Adsorption of Cd(II) ions at the hydroxyapatite/electrolyte solution interface. *Separ Sci Technol*. 2016. **51**. P. 11–21.

826. Skwarek E. Adsorption of Cs⁺ at the hydroxyapatite/aqueous electrolyte interface. II. *Adsor Sci Techn.* 2015. **33**. P. 575–580.
827. LAPONITE[®]-stabilized iron oxide nanoparticles for in vivo MR imaging of tumors. / L. Ding et al. *Biomater. Sci.* 2016. **4**. P. 474–482. DOI: 10.1039/C5BM00508F.
828. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. / A. Ali et al. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2016. **9**. P. 49–67. DOI:10.2147/nsa.
829. Fu Ch., Ravindra N.M. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and applications. *Bioinspir. Biomim. Nan.* 2012. **1**. P. 229–244. DOI: 10.1680/bbn.12.00014.
830. USGS OFR01-041 [Электронный ресурс]: Smectite group. Режим доступа: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm> (дата звернення: 01.05.2020). Назва з екрану.
831. Hillier S. Clay mineralogy. *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks* / Eds. G.V. Middleton et al. Springer Netherlands: Dordrecht, 2003; P. 139–142.
832. Scherrer P. Bestimmung der gröÙe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Math. Klasse.* 1918. P. 98–100.
833. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учебное пособие для вузов. 4-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
834. Горбик П.П., Дубровін І.В., Абрамов М.В. Синтез і магнітні характеристики наночастинок залізо-ітрієвого гранату. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2018. **9**. С. 190–198
835. Evaluation of magnetic nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia. / O.L. et al. *Int. J. Hyperth.* 2019. **36**. P. 686–700. DOI: 10.1080/02656736.2019.1628313.

836. Синтез и свойства магниточувствительных нанокompозитов на основе оксидов железа и кремния. / Н.В. Борисенко и др. *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* / Ред. А.П. Шпак, П.П. Горбик. К.: Наукова думка, 2007. Т.1. С. 394–406.
837. Магнетизм аморфних та нанокристалічних систем / А.П. Шпак и др. К.: Академперіодика. 2003. 208 с.
838. Bean C.P., Jacobs I.S., Magnetic granulometry and super-paramagnetism, *J. Appl. Phys.* 1956. **27**. P. 1448–1452. DOI: 10.1063/1.1722287
839. Kaiser R., Miscolezy G. Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetic particles. *J. Appl. Phys.* 1970. **1**. P. 1064–1072. DOI: 10.1063/1.1658812
840. Eberbeck D., Wiekhorst F., Wagner S., Trahms L. How the size distribution of magnetic nanoparticles determines their magnetic particle imaging performance, *Appl. Phys. Lett.* 2011. **98**. 182502. DOI: 10.1063/1.3586776.
841. Magnetic granulometry and Mössbauer spectroscopy of $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ colloidal nanoparticles/ P. Kharitonskii et al. *J Magnetism Magnetic Materials*. 2018. **461**. P. 30–36.//
842. Marvin [Електронний ресурс]: ChemAxon. Режим доступу: <https://chemaxon.com/products/marvin> (дата звернення: 15.05.2020). Назва з екрану.
843. New organic-inorganic hybrid composites based on cellulose nanofibers and modified laponite. / J.M.Silva et al. *Adv. Opt. Technol.* 2018. **7**. P. 327–334. DOI: 10.1515/aot-2018-0030.
844. Laponite clay as a carrier for in situ delivery of tetracycline. / M. Ghadiri et al. *RSC Adv.* 2013. **3**. 20193. DOI: 10.1039/c3ra43217c.
845. Bragg W.H., Bragg W.L. The reflection of X-Rays by crystals. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 1913. **88** 605. P. 428–438. DOI: 10.1098/rspa.1913.0040.
846. Bragg W.L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proc. Camb. Philol. Soc.* 1924. **17**. P. 43–58.

847. Suryanarayana C., Norton M.G. X-Ray diffraction. A practical approach. Springer US: Boston, MA, 1998. 286 P. DOI: 10.1007/978-1-4899-0148-4.
848. Theoretical evaluation of pillared clay adsorbents: Part II: Differences in porosity between Al-pillared Laponite and Hectorite. / P. Cool et al. *J Porous Mater.* 1996, **3**. P. 157–168. DOI: 10.1007/BF01134027.
849. The nature of Laponite: Pure Hectorite or a mixture of different trioctahedral phases. / G. Christidis et al. *Minerals.* 2018. **8**. 314. DOI: 10.3390/min8080314.
850. Structural identification of a trioctahedral smectite formed by the aqueous alteration of a nuclear glass. / B. Thien et al. *Appl. Clay Sci.* 2010. **49**. P. 135–141. DOI: 10.1016/j.clay.2010.04.016.
851. Dar M. I., Shivashankar S. A. Single crystalline Magnetite, Maghemite, and Hematite nanoparticles with rich coercivity. *RSC Adv.* 2014. **4**. P. 4105–4113. DOI: 10.1039/C3RA45457F.
852. Immobilization of magnetic iron oxide nanoparticles on laponite discs – An easy way to biocompatible ferrofluids and ferrogels. / V. Tzitzios et al. *J Mater Chem.* 2010. **20**. P. 5418–5428. DOI: 10.1039/c0jm00061b.
853. Laponite-derived porous clay heterostructures: II. FTIR study of the structure evolution. / H. Pálková et al. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. **127**. P. 237–244. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.07.012.
854. Bippus L., Jaber M., Lebeau B. Laponite and hybrid surfactant/Laponite particles processed as spheres by spray-drying. *New J. Chem.* 2009. **33**. 1116. DOI: 10.1039/b820429b.
855. Lobato N.C.C., Mansur M.B., Ferreira A. de M. Characterization and chemical stability of hydrophilic and hydrophobic magnetic nanoparticles. *Mater. Res.* 2017. **20**. P. 736–746. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0707.
856. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. / Y. Wei et al. *Procedia Eng.* 2012. **27**. P. 632–637. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.12.498.
857. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. / K. Yang et al. *Appl. Surf. Sci.* 2010. **256**. P. 3093–3097. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.11.079.

858. Gotić M., Koščec G., Musić S. Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite. *J. Mol. Struct.* 2009. **924–926**. P. 347–354. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.10.048.
859. Synthesis, characterization and application of dumbbell-shaped magnetic (Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles against HeLa (cancer) cells. / M.S. Islam et al. *Curr. Nanosci.* 2012. **8**. P. 811–818. DOI: 10.2174/157341312803989051.
860. Golmohammad M. Synthesis and characterization of maghemite as an anode for lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016, **11**. P. 6432–6442. DOI: 10.20964/2016.08.55.
861. Farmer V.C. The layer silicates. *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland: London, 1974; pp 331–363. DOI: 10.1180/mono-4.15.
862. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds; John Wiley & Sons, 2005. 512 p.
863. Thermoresponsive hydrogels physically crosslinked with magnetically modified Laponite[®] nanoparticles. / O.V. Goncharuk et al. *Soft Matter*. 2020. **16**: 5689-5701. DOI: 10.1039/D0SM00929F (IF = 3.399.).
864. Sutherland, W. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. *Philos. Mag. J. Sci.* 1905. **9**. P. 781–785. DOI: 10.1080/14786440509463331.
865. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости. *УФН*. 1974. **112**. С. 427–458. DOI: 10.3367/UFNr.0112.197403b.0427
866. Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: A New Biomagnetism / Eds. J.L. Kirschvink, D.S. Jones, B.J. MacFadden. Plenum Press, New York – London, 1985. 703 p.
867. Yariv S., The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Appl. Clay Sci.* 2004. **24**. P. 225–236.
868. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. / H. He et al. *Appl Clay Sci.* 2006. **31**. P. 262–271.

869. Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates. / M. Majdan et al. *J Mol Struct.* 2006. **791**. P. 53–60.
870. Schild H.G., Thermal Decomposition of PNIPAAm: TGA-FTIR Analysis. *J Polym Sci.: Part A Pol Chem.* 1996. **34**. P. 2259–2262.
871. Thermal degradation of lyocell/poly-*N*-isopropylacrylamide graft copolymers gels. / F. Carrillo et al. *J Therm Anal Calorim.* 2009. **97**. P. 945–948.
872. Li J., Mooney D. J. Designing hydrogels for controlled drug delivery. *Nat. Rev. Mater.* 2016. **1**. 16071. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.71.
873. Samchenko Y.M., Ul'berg Z.R., Komarskii S.A. The effect of composition of copolymeric hydrogels on their physicochemical parameters. *Colloid J.* 2001. **63**: 97–99. DOI: 10.1023/A:1009454627675.
874. The state of water in finely disperse hydrogels based on acrylamide and acrylic acid. / Y.M. Samchenko et al. *Colloid J.* 2006. **68**. P. 613–616. DOI: 10.1134/S1061933X06050139.
875. Teotia A.K., Sami H., Kumar A. Thermo-responsive polymers: structure and design of smart materials. Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications. / Ed. J. Zhang. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. 92. Amsterdam; Boston: Elsevier/Woodhead Publishing, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2015. P. 3-43.
876. Synthesis and characterization of thermo-sensitive poly *N*-isopropylacrylamide. Hydrogel with fast response rate. / A. Qin et al. *Front. Chem. China.* 2007. **2**. P. 135–139. DOI: 10.1007/s11458-007-0028-2.
877. Temperature- and pH-sensitive nanohydrogels of poly-*N*-isopropylacrylamide for food packaging applications: modelling the swelling-collapse behaviour. / Fuciños C. et al. *Plos One.* 2014. **9**. e87190. DOI: 10.1371/journal.pone.0087190.
878. Kojima H. Studies on the phase transition of hydrogels and aqueous solutions of thermosensitive polymers. *Polym. J.* 2018. **50**. P. 411–418. DOI: 10.1038/s41428-018-0035-9.

879. Bruylants G., Wouters J., Michaux C. Differential scanning calorimetry in life science: thermodynamics, stability, molecular recognition and application in drug design. *Curr. Med. Chem.* 2005. **12**. P. 2011–2020. DOI: 10.2174/0929867054546564.
880. Synthesis and characterization of thermo-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with fast response rate. / Q. Aixiang et al. *Front Chem. China*. 2007. **2**. P. 135–139. DOI: 10.1007/s1145800700282.
881. Dalmazzone C., Noïk C., Clause D. Application of DSC for emulsified system characterization oil & gas science and technology. *Rev. IFP*. 2009. **64**. P. 543–555. DOI: 10.2516/ogst:2008041.
882. Shekhar S., Mukherjee M., Sen A. K. Studies on thermal and swelling properties of polyNIPAM-Co-2-HEA based hydrogels. *Adv. Mater. Res.* 2012. **1**. P. 269–284. DOI: 10.12989/amr.2012.1.4.269.
883. Fluorouracil monograph for professionals – Drugs.com <https://www.drugs.com/monograph/fluorouracil.html> (дата звернення: 18.04.2020). Назва з екрану.
884. Australian Medicines Handbook. Australian Medicines Handbook: Adelaide, 2013. 1056 p.
885. Desiccation behavior and mechanisms of synthetic hydroxyapatites. / E. Landi et al. *J Eur Ceram Soc.* 2000. **20**. P. 2377–2387.
886. Chitosan-silica hybrid nanosorbents for oil removal from water. / S.F. Soares et al. *Colloids Surfaces A*. 2017. **532**. P. 305–313.
887. Bilayered (silica–chitosan) coatings for studying dye release in aqueous media: The role of chitosan properties. / M. Dabóczia et al. *Carbohydrate Polymers*. 2016. **136**. P. 137–145.
888. Reporting physisorption data for gas/solid systems – with special reference to the determination of surface area and porosity. / K.S.W. Sing et al. *Pure Appl Chem*. 1985. **57**. P. 603–619. DOI: 10.1351/pac198557040603.

889. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). / M.Thommes et al. *Pure Appl Chem.* 2015. **87**. P. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
890. Koutsopoulos S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *J Biomed Mater Res.* 2002. **62**. P. 600–612. DOI: 10.1002/jbm.10280
891. Fowler B.O. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. *Inorg Chem.* 1974. **13**. P. 194–207.
892. Klee W.E., Engel G. Infrared spectra of the phosphate ions in various apatites. *J Inorg Nucl Chem.* 1970. **32**. P. 1837–1843.
893. Resolution-enhanced Fourier-transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ion in the early deposits of a solid phase of calcium phosphate in bone and enamel and their evolution with age: 2. Investigations in the $\nu_3\text{PO}_4$ domain. / C. Rey et al. *Calcif Tissue Int.* 1991. **49**. P. 383–388. DOI: 10.1007/BF02555847
894. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Synthetic and Biological Apatites. / S.J. Gadaleta et al. *Mineral scale formation and inhibition.* / ed. Z. Amjad. Proceedings of an American Chemical Society symposium on Mineral Scale Formation and Inhibition, August 21-26, 1994, in Washington, D.C. NY.: Plenum Press, 1995. P. 283–294. DOI: 10.1007/978-1-4899-1400-2
895. Baddiel C.B., Berry E.E. Spectra-structure correlations in hydroxyapatite and fluorapatite. *Spectrochim Acta A.* 1966. **22**. P. 1407–1416.
896. A calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution; an international multimethod analysis. / J. Arends et al. *J Crystal Growth.* 1987. **84**. P. 512–532.
897. Nelson D.G.A., Featherstone J.D.B. Preparation, analysis, and characterization of carbonated apatites. *Calcif Tissue Int.* 1982. **34**. Suppl. 2. P. 69–81.

898. Meyer J.L., Fowler B.O. Lattice defects in nonstoichiometric calcium hydroxylapatites. A chemical approach. *Inorg Chem.* 1982. **21**. P. 3029–3035.
899. Montel G. Physical chemistry of phosphate with the apatite structure. *Bull Soc Chim France.* 1968. P. 1693–1700.
900. Skwarek E., Janusz W., Sternik D. Adsorption of citrate ions on hydroxyapatite synthesized by various methods. *J Radioanal Nucl Chem.* 2014. **299**. P. 2027–2036.
901. Yariv S. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Appl Clay Sci.* 2004. **24**. P. 225–36.
902. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA + surfactant loading. / H. He et al. *Appl Clay Sci.* 2006. **31**. 262–271.
903. Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates. / M. Majdan et al. *J Mol Struct.* 2006. **791**. P. 53–60.
904. Dos Santos E.J., Dockal E.R., Cavalheiro É.T.G. Thermal behavior of Schiff bases from chitosan. *J Therm Anal Calorim.* 2005. **79**. P. 243–248.
905. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. / F.A. López et al. *J Therm Anal Calorim.* 2008. **91**. P. 633–639.
906. Influence of cation on the pyrolysis and oxidation of alginates. / A.B. Ross et al. *J Anal Appl Pyrol.* 2011. **91**. P. 344–351.
907. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. / J.P. Soares et al. *Eclat Quim.* 2004. **29**. P. 53-56.
908. Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite. / I. Smičiklas et al. *Water Res.* 2006. **40**. P. 2267–2274.
909. Effect of inorganic/organic ratio and chemical coupling on the performance of porous silica/chitosan hybrid scaffolds. / D. Wang et al. *Materials Sci Eng: C.* 2017. **70**. P. 969–975.

910. Alginate encapsulated mesoporous silica nanospheres as a sustained drug delivery system for the poorly water-soluble drug indomethacin. / L. Hu et al. *Asian J Pharmaceut Sci.* 2014 **9**. 183e190.
911. Simultaneous removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} from highly acidic solutions using mechanochemically synthesized montmorillonite–kaolinite/ TiO_2 composite. / A.B. Đukić et al. *Appl Clay Sci.* 2015.**103**. P. 20–27.
912. Titania coated silica microsphere functionalized with potassiumferrocyanide impregnated in calcium alginate for efficient removal of Cs from aquatic environment. / S. Saha et al. *J Environ Chem Eng.* 2017. **5**. P. 5187–5195.
913. Fulazzaky M.A., Majidnia Z., Idris A. Mass transfer kinetics of Cd(II) ions adsorption by titania polyvinylalcohol-alginate beads from aqueous solution. *Chem Eng J.* 2017. **38**. P. 700–709.
914. Gjipalaj J., Alessandri I. Easy recovery, mechanical stability, enhanced adsorption capacity and recyclability of alginate-based TiO_2 macrobead photocatalysts for water treatment. *J Environ Chem Eng.* 2017. **5**. P. 1763–1770. DOI: 0.1016/j.jece.2017.03.017.
915. Formulation of Innovative Hybrid Chitosan/ TiO_2 - and Chitosan/ SiO_2 -Based Drug-Delivery Systems. / M. Signoretto et al. *Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting.* / eds. A.M. Holban, A.M. Grumezescu. Oxford, UK: William Andrew, 2016. P. 201–226. DOI: 10.1016/b978-0-323-47347-7.00008-2.
916. Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications / K.K. Dash et al. *Int J Biological Macromol.* 2019. **139**. P. 449–458.
917. Shaker M.A., Yakout A.A. Optimization, isotherm, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) ions adsorption onto N-maleated chitosan-immobilized TiO_2 nanoparticles from aqueous media. *Spectrochimica Acta Part A: Mol Biomol Spectroscopy.* 2016. **154**. P. 145–156.

918. Fabrication of biomaterial/TiO₂ composite photocatalysts for the selective removal of trace environmental pollutants. / Y. Zhao et al. *Chinese J Chem Eng.* 2019, **27**. P. 1416–1428.
919. Hydrothermally assisted fabrication of TiO₂-Fe₃O₄ composite materials and their antibacterial activity. / A. Kubiak et al. *Materials.* 2020, **13**, 4715. DOI: 10.3390/ma13214715.