

ПОРІВНЯННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МОДИФІКУВАННЯ НАНОКРЕМНЕЗЕМУ САХАРИДАМИ В РІДКОМУ ТА ГАЗОВОМУ ДИСПЕРСІЙНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Л.В. Носач

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Досліджено процес модифікування нанорозмірного кремнезему глюкозою, галактозою, лактозою та крохмалем рідкофазним способом імпрегнації та газофазним способом сольвато-стимульованої адсорбції (ГССАМ). Встановлено, що при нанесенні на кремнезем низькомолекулярних сахаридів у кількості, яка дорівнює ємності моношару, ступінь покриття поверхні (Θ) у випадку імпрегнації становив лише 0,3–0,6, а у випадку ГССАМ відбувалось практично повне покриття поверхні ($\Theta=0,9$). Показано, що газофазний спосіб адсорбційного модифікування нанорозмірного кремнезему низькомолекулярними сахаридами в умовах інтенсивного перемішування і регульованої атмосфери є значно ефективнішим, ніж рідкофазний спосіб імпрегнації за такими показниками як ступінь покриття поверхні, витрати допоміжних речовин (розчинника або сольватанта), енерго- і трудоємність та тривалість процесу.

Вступ

Нанокремнезем на сьогоднішній день використовується як вихідна речовина для виготовлення медичних препаратів сорбційно-детоксикаційної дії. Створення на основі нанокремнезему та біологічно активних сполук (БАС) біонанокompatитів із заданими характеристиками за спектром дії та формою застосування відкриває нові широкі можливості для його використання в медицині. Одним із перспективних способів одержання біонанокompatитів є адсорбційне модифікування, яке полягає в тому, що поверхню нанокремнезему покривають шаром речовини, що міцно утримується за рахунок адсорбційних сил.

Оскільки до складу глікопротеїнів поверхні клітин тваринного походження входить ряд моно- та олігосахаридів [1]: глюкоза, фукоза, галактоза, маноза, то авторами [2–6] було досліджено адсорбційне модифікування нанорозмірного кремнезему сахаридами та спорідненими до них сполуками з метою підвищення біосумісності нанокремнезему, тобто здатності сорбенту до взаємодії з біологічними об'єктами без виявлення пошкоджуючої дії. Такий модифікований нанокремнезем розглядається як перспективний нанокompatит для оптимізації біосередовищ з клітинами [7–9]. Модифікування нанокремнезему проводили шляхом адсорбції моно- та олігосахаридів з водного розчину. Головна проблема такого способу модифікування полягає в тому, що на поверхні нанокремнезему, який є непористим сорбентом, низькомолекулярні речовини, і сахариди у тому числі, адсорбуються дуже слабо. Тому авторам робіт [10–12] для закріплення на поверхні більшої кількості сахаридів довелося проводити додаткове попереднє модифікування нанокремнезему іншими сполуками – альбумінами, N-ацетилнейраміною кислотою, N-ацетилглюкозаміном, галактозаміном.

Розроблений нами спосіб газофазного сольвато-стимульованого адсорбційного модифікування (ГССАМ) нанокремнезему нелеткими сполуками [13] надає можливість ефективно вирішувати такі задачі. Тому метою роботи було проведення газофазного адсорбційного модифікування нанокремнезему низько- та високомолекулярними

сахаридами – глюкозою, галактозою, лактозою, крохмалем. Всі ці речовини широко застосовуються у медичній та фармацевтичній практиці. Для порівняння ефективності газофазного і рідкофазного способів модифікування процес було проведено також у рідкому дисперсійному середовищі шляхом імпрегнації (просочування).

Для вибору критерію порівняння ефективності різних способів модифікування, слід зазначити, що зміна властивостей сорбентів внаслідок адсорбційного модифікування обумовлена заміною одних функціональних груп на поверхні твердого тіла (у випадку дисперсного кремнезему – силанольних) на інші. Очевидно, що одна й та ж сама кількість модифікатора може знаходитись на поверхні сорбенту у вигляді як моношару, так і кластерів [14]. Також очевидно, що набір поверхневих активних центрів, а отже і властивості сорбенту, в такому випадку буде відрізнятися. Тому ступінь покриття поверхні кремнезему при однаковому вмісті модифікатора – ефективність покриття – можна вважати одним з важливих критеріїв оцінки ефективності способів модифікування при їх порівнянні.

Експериментальна частина

Для модифікування у роботі було використано нанокремнезем з величиною питомої поверхні $230 \text{ м}^2/\text{г}$, синтезований на Калуському дослідно-експериментальному заводі ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України. Досліджуваний кремнезем складається з частинок сферичної форми діаметром приблизно 12 нм, які утворюють різноманітні вторинні структури. Концентрація вільних силанольних груп на поверхні використаного нанокремнезему становила $0,6 \text{ ммоль/г}$.

Як модифікатори були використані такі фармакопейні сахариди – глюкоза, галактоза, лактоза, крохмаль (всі – виробництва Китаю).

Модифікування нанокремнезему способом імпрегнації здійснювали таким чином. У 10%-ну водну суспензію кремнезему додавали наважку модифікатора, витримували 2 год, а потім висушували на повітрі, подрібнювали та прогрівали в сушильній шафі при 80°C .

Модифікування нанокремнезему в умовах газового дисперсійного середовища проводили з використанням реактора інтенсивного перемішування (РІП), який являє собою скляну колбу ємністю $0,5\text{--}1 \text{ л}$ і має лопасну мішалку. Число обертів мішалки можна плавно регулювати від 0 до 1000 хв^{-1} . У реактор послідовно завантажували кремнезем, наважку модифікатора і вмикали мішалку. При досягненні $300\text{--}500 \text{ об/хв}$ суміш переходила у псевдозріджений стан. Потім поступово в реактор зі швидкістю $1\text{--}2$ краплі за секунду додавали сольватант – воду. Кількість сольватанту становила 500 або 1000 мг на 1г кремнезему, який при цьому залишався сипучим внаслідок своєї високої маслоємності, тобто здатності поглинати рідину без втрати сипучості.

Час модифікування становив від кількох до 10 год залежно від природи модифікатора. Для дослідження залежності ступеня модифікування кремнезему від часу в процесі експерименту відбирались проби через 1–2 год. Модифікований кремнезем вивантажували і прогрівали в сушильній шафі при 80°C впродовж 2 год для видалення залишкових молекул сольватанту.

Головні сорбційні центри нанокремнезему – вільні силанольні групи – статистично рівномірно розташовані на поверхні первинних частинок і проявляються в ІЧ-спектрах у вигляді вузької інтенсивної смуги 3750 см^{-1} [15, 16]. Ступінь їхнього збурення внаслідок взаємодії з адсорбованими молекулами характеризує ступінь покриття поверхні і для зразків модифікованого нанокремнезему розраховувався із співвідношень оптичних густин смуги 3750 см^{-1} до і після модифікування (відповідно D_0 і D) за формулою $\Theta = 1 - D/D_0$ [17].

Спектральні дослідження проводилися на спектрометрі з Фур'є-перетворенням "Термо-Ніколет" (Nicolet Instrument Corporation, США). Зразки досліджуваних кремнеземів пресували в пластинки розміром 8×28 мм та масою 20±0,5 мг у спеціальній пресформі.

Результати та їх обговорення

Модифікування з рідкої фази

Взаємодія з низькомолекулярними сахаридами. ІЧ-спектри кремнеземів, модифікованих глюкозою, галактозою і лактозою, а також залежності ступеня збурення вільних силанольних груп від вмісту моносахаридів наведено на рис. 1–3.

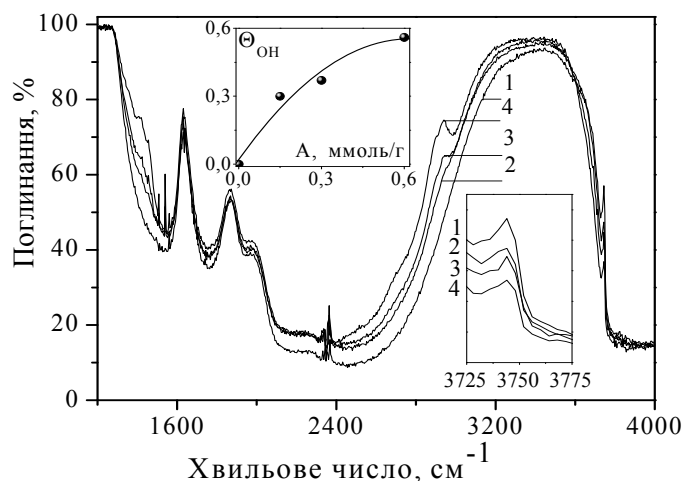


Рис. 1. ІЧ-спектри нанокремнезему: вихідного (1) і модифікованого глюкозою способом імпрегнації (2–4). Вміст глюкози: 0,15 (2), 0,30 (3) і 0,6 ммоль/г (4).

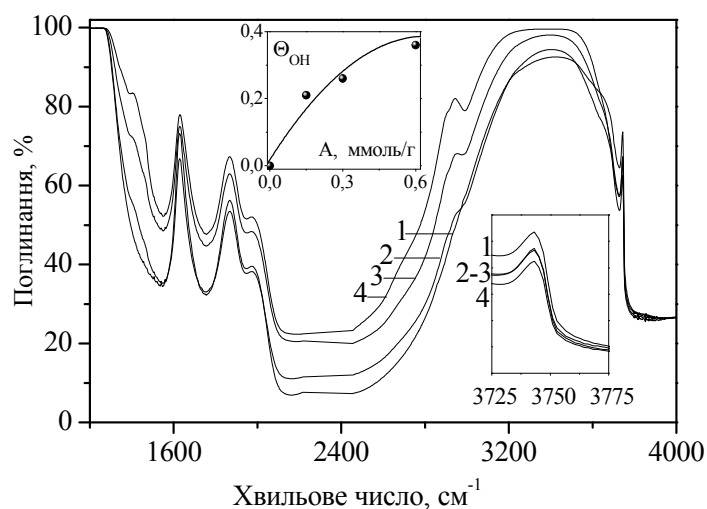


Рис. 2. ІЧ-спектри нанокремнезему: вихідного (1) і модифікованого галактозою способом імпрегнації (2–4). Вміст галактози: 0,15 (2), 0,30 (3) і 0,6 ммоль/г (4).

З ІЧ-спектрів видно, що навіть при вмісті 0,6 ммоль/г, що відповідає ємності моношару, більшість вільних силанольних груп залишаються незбуреними. Максимальне значення ступеня покриття поверхні Θ глюкозою досягає лише значення 0,56, а у випадку галактози і лактози ще менше – відповідно 0,38 і 0,35.

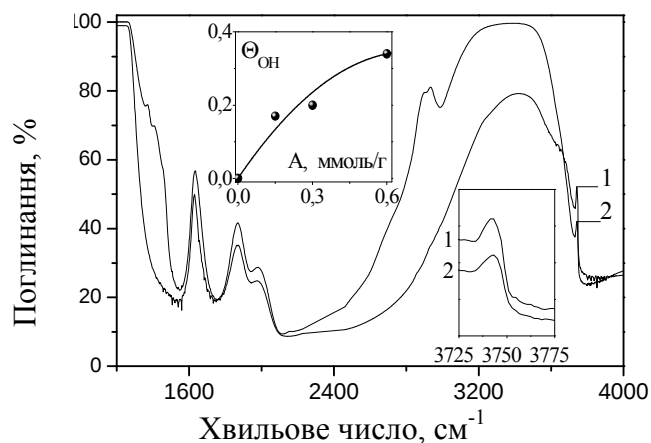


Рис. 3. ІЧ-спектри нанокремнезему: вихідного (1) і модифікованого лактозою способом імпрегнації (2). Вміст лактози: 0,6 ммоль/г (2).

Неповне покриття поверхні нанорозмірного кремнезему при адсорбції низькомолекулярних органічних сполук у кількості, яка відповідає ємності моношару, часто пояснюють стеричними утрудненнями, що виникають внаслідок агрегування первинних частинок [18]. Тому, щоб звести до мінімуму можливий вплив стеричного фактору, було проведено адсорбційне модифікування кремнезему глюкозою в умовах механічного інтенсивного перемішування суспензії. Як відомо, водні дисперсії кремнезему мають тиксотропні властивості, що обумовлено руйнуванням агрегатів при механічному навантаженні такої системи. У роботі [19] показано, що після механічної або ультразвукової обробки водні суспензії нанокремнезему складаються, головним чином, із окремих частинок, які з часом знову утворюють агрегати.

Тому було проведено модифікування нанокремнезему глюкозою способом імпрегнації в умовах інтенсивного перемішування при ~ 1000 об/хв. Одержаний зразок висушували на повітрі спочатку при кімнатній температурі, а потім при 120°C . На рис. 4 наведено ІЧ-спектр зразка модифікованого нанокремнезему. Видно, що утворення суцільного моношарового покриття у цьому випадку також не досягається. Ступінь збурення вільних силанольних груп поверхні після модифікування глюкозою в умовах перемішування становить 0,59, що практично співпадає із значенням, одержаним при модифікуванні без перемішування – 0,56. Таким чином, на прикладі взаємодії з глюкозою можна вважати, що вплив стеричних факторів на процес модифікування поверхні нанокремнезему сахаридами відсутній.

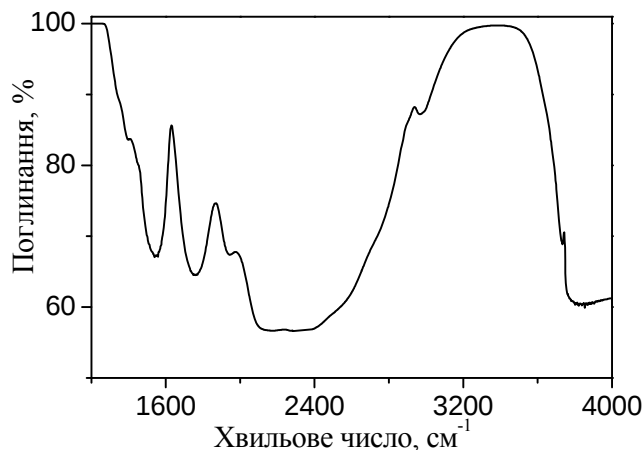


Рис. 4. ІЧ-спектри нанокремнезему, модифікованого глюкозою (0,6 ммоль/г) способом імпрегнації при перемішуванні.

Аналіз наведених результатів наводить на думку, що молекули досліджених сахаридів розміщуються на поверхні у вигляді кластерів. Однією з причин цього може бути та обставина, що в результаті адсорбції сахаридів відбувається лише незначна зміна природи активних центрів поверхні – замість одних гідроксильних груп (силанольних груп) з'являються інші гідроксильні групи, які зв'язані з атомом вуглецю.

Із розгляду просторової будови досліджуваних молекул (рис. 5) видно, що у циклічних сполук гідроксильні групи розташовані приблизно порівну по обидва боки площини кільця. Тому, яке б положення молекула модифікатора не зайняла на поверхні кремнезему, певна частина її гідроксильних груп буде орієнтована назовні. Можна припустити, що у цьому випадку кожна наступна молекула модифікатора з приблизно однаковою ймовірністю буде взаємодіяти як із уже адсорбованою молекулою, так і з ще незайнятою поверхнею. Це, на нашу думку, і сприяє утворенню кластерів на поверхні нанорозмірного кремнезему.

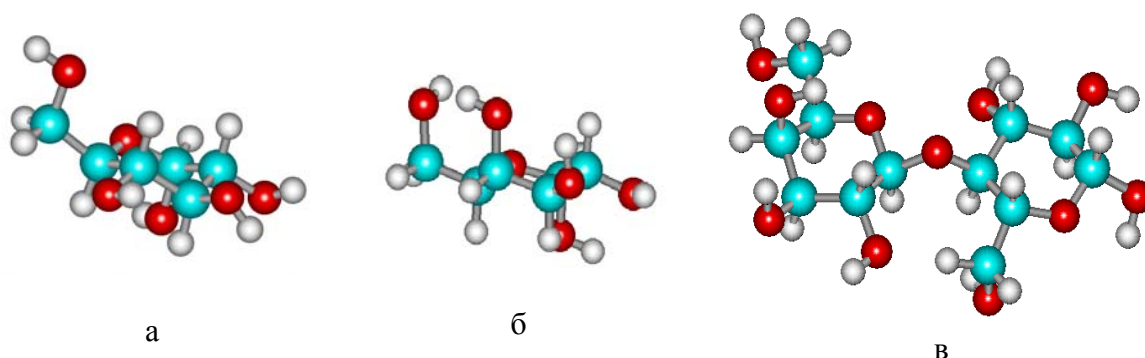


Рис. 5. Просторова будова молекул: α -D-глюкози (а), α -D-галактози (б), β -D-лактози (в).

Про відсутність стеричних перешкод для взаємодії досліджених сахаридів з поверхнею нанокремнезему свідчать також результати модифікування високомолекулярним сахаридом – крохмалем.

Взаємодія з крохмалем. Крохмаль – це природна високомолекулярна сполука (біополімер), яка складається із суміші двох полісахаридів: амілози (15–30%) та амілопектину (70–85%). Загальна формула – $(C_6H_{10}O_5)_n$, де n – кількість залишків глюкози. Амілоза – це нерозгалужені ланцюги полімерів, які побудовані завдяки α -(1 $\rightarrow$ 4)-зв'язку (рис. 6, а). Амілопектин характеризується наявністю розгалужень, утворених α -(1 $\rightarrow$ 6)-зв'язком (рис. 6, б). Ці розгалуження спостерігаються через 20–25 ланок зв'язку α -(1 $\rightarrow$ 4). Молекула амілози лінійна і її окремий ланцюг складається з 250–300 залишків D-глюкози. Макромолекули амілози та амілопектину за рахунок численних водневих зв'язків утворюють між собою полімер-полімерні комплекси. [20]. Розчинний у воді крохмаль має молекулярну масу ~ 200000 і містить ~ 1300 глікозидних залишків у молекулі.

Взаємодія макромолекул крохмалю з поверхнею нанорозмірного кремнезему у загальних рисах нагадує взаємодію інших водорозчинних полімерів – полівінілпіролідону (ПВП) та поліоксиетилену (ПОЕ) [21]. Із зростанням вмісту біополімера на поверхні внаслідок утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами модифікатора і нанокремнезему відбувається симбатне зниження інтенсивності смуги поглинання 3750 см^{-1} (рис. 7). При досягненні концентрації крохмалю 300 мг/г приблизно 95% вільних силанольних груп стають збуреними і подальше збільшення вмісту модифікатора на цей показник не впливає (рис. 8, а).

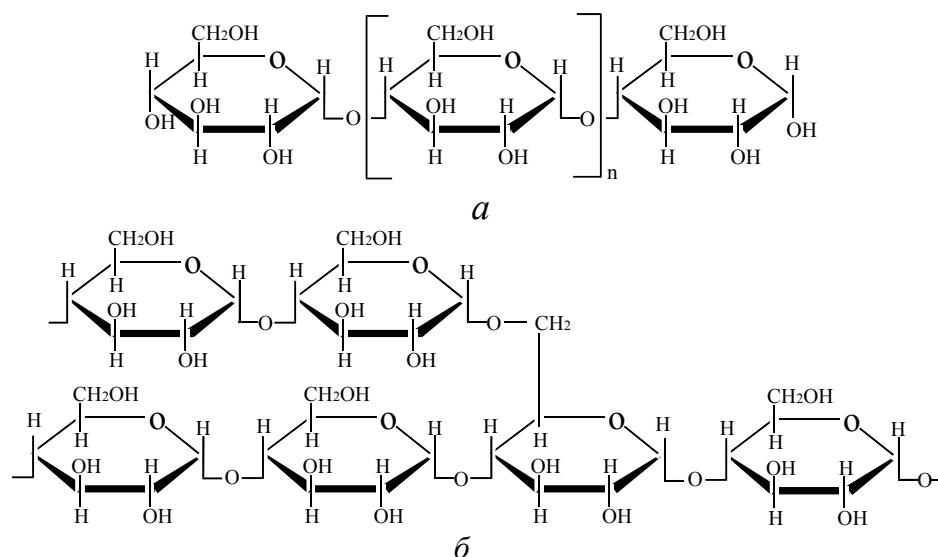


Рис. 6. Будова амілози (а) та амілопектину (б).

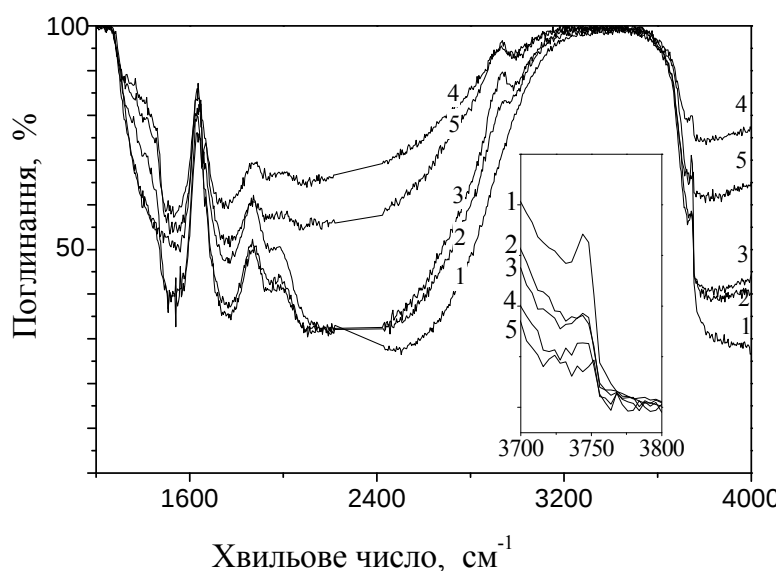


Рис. 7. ІЧ-спектри нанокремнезему: вихідного (1) та модифікованого крохмалем способом імпрегнації (2–5). Вміст крохмалю: 100 (2), 200 (3), 300 (4) і 400 мг/г (5).

Це можна пояснити тим, що оскільки макромолекули крохмалю є розгалуженими, то вони утворюють не плоскі адсорбційні комплекси, як лінійні молекули ПВП та ПОЕ, а у вигляді сферичної губки. Внаслідок цього якась частина силанольних груп залишається незбуреною.

Розгалужена структура молекул крохмалю приводить до того, що параметр p (характеризує частку ланок, які взаємодіють безпосередньо із поверхнею) значно менший – 0,55 (рис. 8, б), ніж у випадку ПВП та ПОЕ (>0,8) [22].

Таким чином, той факт, що розгалужена полімерна сполука – крохмаль з молекулярною масою ~200000 – повністю покриває поверхню наночастинок кремнезему, додатково свідчить, що кластерна будова адсорбційного шару вищенаведених низькомолекулярних сахаридів обумовлена не стеричними, а термодинамічними факторами.

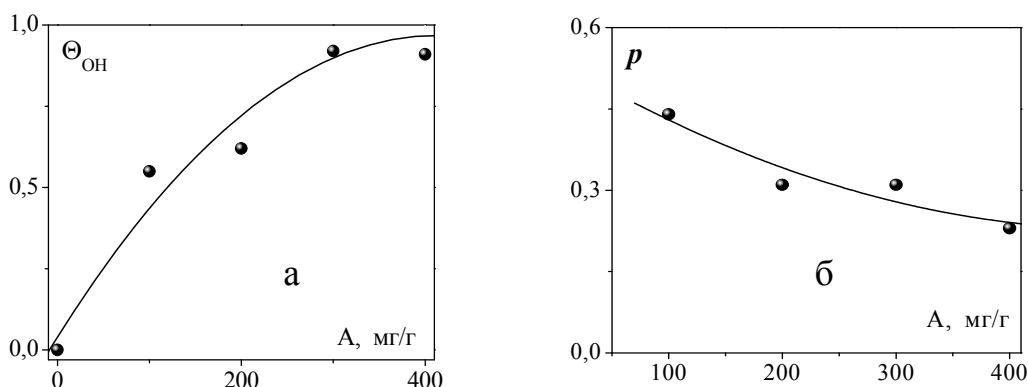


Рис. 8. Залежність ступеня збурення вільних силанольних груп Θ (а) і параметра p (б) від вмісту крохмалю.

Модифікування в умовах газового дисперсійного середовища

Виходячи з того, що низькомолекулярні сахариди мають схильність до утворення на поверхні кластерів, в умовах газового дисперсійного середовища можна було б очікувати зростання цієї тенденції. Але в дійсності виявилось зовсім інше.

Модифікування глюкозою. Після адсорбційного модифікування нанокремнезему глюкозою (0,6 ммоль/г) (рис. 9) у вологому газовому середовищі, що містить пари води у кількості 500 мг/г, ступінь покриття поверхні є значно вищим, ніж у випадку рідкофазного модифікування – відповідно 0,9 і 0,59. Утворення практично моношарового покриття на поверхні нанокремнезему відбувається досить швидко – вже через 2 год модифікування у реакторі ступінь збурення силанольних груп залишається незмінним, навіть після наступного нагрівання до 90 °С та збільшення вмісту сольватанту до 1000 мг/г. Дещо неповне покриття поверхні кремнезему може бути наслідком ускладнень, обумовлених особливостями будови молекули глюкози, як це спостерігалось, наприклад, у випадку тетрацикліну [23, 24].

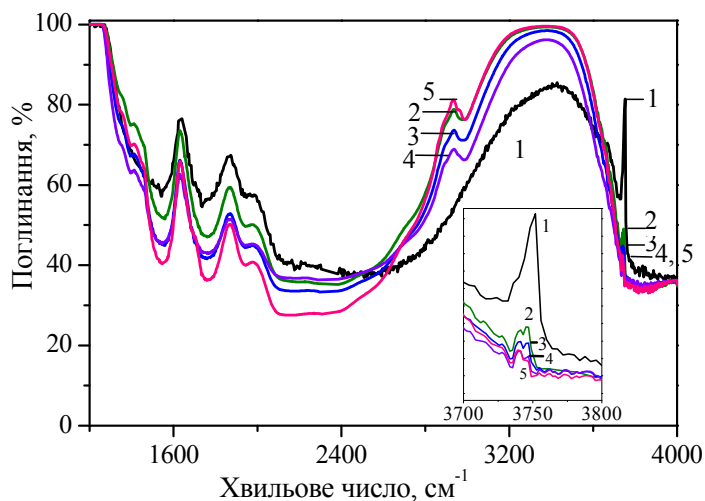


Рис. 9. ІЧ-спектри нанокремнезему: вихідного (1) та після перемішування з глюкозою (0,6 ммоль/г) в РІП у вологому газовому середовищі протягом 1 (2), 2 (3), 5 (4) та 10 год (5). Вміст води становив 500 (2, 3, 4) та 1000 мг/г при 90 °С (5).

Модифікування галактозою. Залежність ступеня покриття поверхні нанокремнезему галактозою від часу і умов модифікування в реакторі інтенсивного перемішування наведена на рис. 10. При нанесенні 0,6 ммоль/г галактози при 20 °С ступінь покриття становить 0,75, а після нагрівання до 90 °С – досягає значення 0,9.

Збільшення вмісту води в газовому середовищі реактора до 1000 мг/г на ступінь покриття поверхні не впливає.

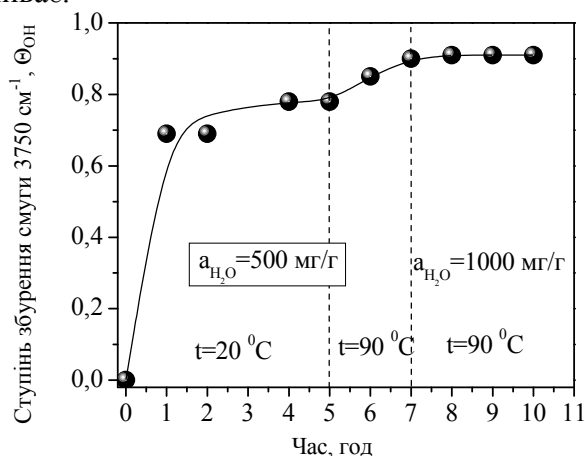


Рис. 10. Залежність ступеня збурення вільних силанольних груп галактозою (0,6 ммоль/г) від часу і умов модифікування в РІП у вологому газовому середовищі.

Модифікування лактозою. На відміну від попередніх випадків на модифікування лактозою впливають, хоча й у невеликій мірі, і температура, і вміст сольватанту. Після перемішування суміші у РІП в вологому газовому середовищі ($a_{H_2O} = 500$ мг/г) при кімнатній температурі ступінь покриття поверхні становить 0,75, нагрівання до 90 °C підвищує цей показник до 0,83, а збільшення вмісту води до 1000 мг/г сприяє зростанню значення Θ до 0,9 (рис. 11).

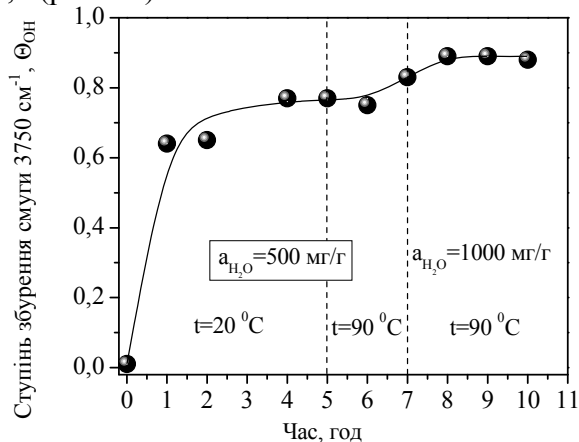


Рис. 11. Залежність ступеня збурення вільних силанольних груп лактозою (0,6 ммоль/г) від часу і умов модифікування в РІП у вологому газовому середовищі.

Модифікування крохмалем. Оскільки крохмаль характеризується низькою розчинністю у холодній воді і доброю у гарячій, то слід було б очікувати, що на відміну від моно- і дисахаридів для збільшення величини адсорбції на поверхні нанокремнезему полісахариду крохмалю вирішальне значення буде мати температурний фактор. Але в дійсності виявилось, що це не зовсім так. Вже через 1 год перемішування суміші кремнезем–крохмаль (200 мг/г) в РІП у вологому газовому середовищі, яке містить 500 мг парів води на 1 г кремнезему, при кімнатній температурі ступінь покриття поверхні становив 0,58, а при збільшенні вмісту води до 1000 мг/г він досяг значення 0,65.

Це обумовлено тим, що навіть при низькій розчинності певна частина макромолекул крохмалю перебуває у сольватованому стані. Сольватація приводить до

ослаблення міжмолекулярних взаємодій і під дією адсорбційних сил відбувається переміщення таких макромолекул з конденсованої фази на поверхню нанокремнезему. Підвищення температури повинно сприяти цьому процесу. Але таке сприяння виявилось незначним – після нагрівання суміші до 90 °С ступінь покриття поверхні зріс лише до 0,75 (рис. 12, 13).

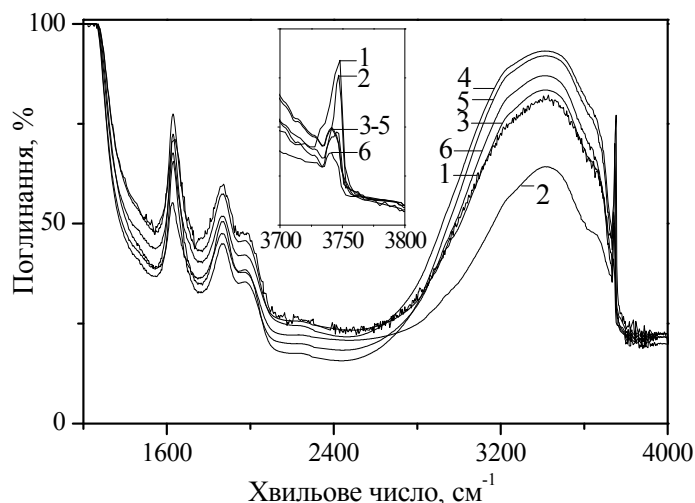


Рис. 12. ІЧ-спектри нанокремнезему: вихідного (1) та після перемішування з крохмалем (200 мг/г) в РІП на повітрі (2) та у вологому газовому середовищі впродовж 1–4 год (3–6). Вміст води становив 500 (3) та 1000 мг/г (4–6).

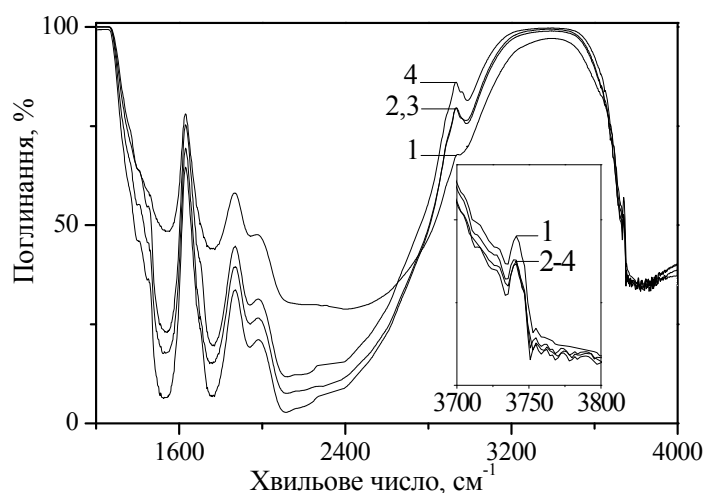


Рис. 13. ІЧ-спектри нанокремнезему після перемішування з крохмалем (200 мг/г) в РІП у вологому газовому середовищі (1000 мг/г) при 90 °С впродовж 1 (1), 3 (2), 4 (3) і 5 год (4).

Привертає увагу те, що крохмаль виявився єдиним із досліджених речовин, ступінь покриття поверхні якою при модифікуванні за допомогою РІП виявився нижчим, ніж у випадку модифікування із рідкої фази способом імпрегнації (ступінь покриття поверхні склав відповідно 0,57 і 0,95). Очевидно, що це пов'язано із особливостями будови макромолекул крохмалю, які мають розгалужену структуру. Таким молекулам значно легше розміститися на поверхні шляхом переміщення через рідку фазу, ніж дифундувати по поверхні кремнезему.

Порівняння ефективності застосованих способів модифікування.

При модифікуванні нанокремнезему наведеними моно- і дисахарами шляхом імпрегнації ступінь покриття поверхні досягала лише значення 0,3–0,6, а у випадку газофазного способу Θ практично завжди становила 0,9.

Таким чином, спосіб ГССАМ за досягнутим ступенем покриття при однаковому вмісті у зразку має беззаперечну перевагу перед рідкофазними для випадку низькомолекулярних сполук, які характеризуються сильними міжмолекулярними взаємодіями у конденсованому стані – сахаридів.

Однак ступінь покриття, хоча і є одним з найважливіших показників ефективності способу модифікування, але не єдиним. Для реального процесу важливі також інші показники, а саме – кількість стадій та їхня енерго- і трудоемність, витрати розчинників, а для нанокремнезему – ще й зміна дисперсності.

Рідкофазне модифікування нанокремнезему в умовах рівноваги або способом імпрегнації проводиться в суспензіях, які зазвичай містять не більше 10 % мас. твердої фази [25–34]. Таким чином, на 1 г кремнезему припадає не менше 10 г розчинника. У способі ГССАМ витрати розчинника (сольватанта) у вигляді парів становлять всього 0,5 г на 1 г SiO_2 , тобто у 20 разів менше.

Слід також відмітити, що відокремлення рівноважного розчину від твердої фази нанокремнезему є складною технологічною задачею, оскільки фільтрація тут практично неможлива. У випадку імпрегнації відокремлення розчинника шляхом випаровування апаратурно простіше, але це енергозатратний і досить тривалий процес. У способі ГССАМ ця задача легко вирішується продуванням реактора інтенсивного перемішування повітрям – добре відпрацьований процес, який застосовується у виробництві нанокремнезему.

Стадія кінцевого висушування при підвищених температурах (120 °C) для видалення залишків розчинника або сольватанта присутня в обох способах, однак після рідкофазного модифікування – це прогрівання маси, яка злипла у вигляді грудок різних розмірів, а при газофазному модифікуванні – продовження продування пухкої речовини, тільки з нагріванням. До того ж у випадку імпрегнації завершальною іде стадія подрібнення тих грудок, що утворились після контакту нанокремнезему з рідкою фазою. При газофазному способі модифікування така стадія просто відсутня.

Висновки

Таким чином, на прикладі взаємодії з глюкозою, галактозою, лактозою і крохмалем показано, що у випадку низькомолекулярних сахаридів адсорбційне модифікування нанорозмірного кремнезему в умовах інтенсивного перемішування і регульованої атмосфери є значно ефективнішим, ніж рідкофазним способом імпрегнації. Газофазне модифікування крохмалем потребує подальшого підвищення ефективності покриття поверхні нанокремнезему.

Література

1. Овчинников Ю. Н. Биоорганическая химия. – М.: Просвещение, 1987. – 815 с.
2. Галаган Н. П., Настасієнко Н. С., Гриценко І. В., Чмільов М. В., Власенко В. В. Дослідження нанокомпозитів на основі високодисперсного кремнезему, модифікованого поліолами та бичичим сироватковим альбуміном // Нанофізика, наносистеми, наноматеріали. – 2004. – Т. 2, вип. 2. – С. 597-608.
3. Галаган Н. П., Сиора І. В., Орел І. Л., Мисчанчук Б. Г., Покровский В. А. Особенности термических превращений и биологическая активность нанокомпозитов на основе высокодисперсного кремнезема, белка и некоторых

- вуглеводів // Фізико-хімія нанокompозитів наноматеріалів і супрамолекулярних структур. – К. : Наукова думка, 2007. – Т. 1. – С. 286-299.
4. Ругаль А. А., Барвинченко В. Н., Галаган Н. П., Сиора І. В., Туров В. В. Влияние сахаров на дегидратацию биополимерных молекул в процессе криоконсервирования // Проблемы криобиологии. – 2007. – Т. 17, № 7. – С. 374-384.
 5. Сиора І. В. Вплив гідрофобізації та модифікування нанокремнеземів білками і сахаридами на біосумісність композитів на їх основі: Автореф. дис... канд. хім. наук: 01.04.18 / Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України. – К., 2014. – 20 с.
 6. Галаган Н. П., Орел І. Л., Патей Л. М. Нанокompозити на основі високодисперсного кремнезему та сахарози і його дія на поверхню еритроцитів крові людини // Вісник Одеського національного університету; серія : Хімія. – 2004. – Т. 9, вип. 6. – С. 75-80.
 7. Devis B. G., Robinson M. A. Drug delivery systems based on sugar-macromolecule conjugates // Current Opinion in Drug Discovery & Development. – 2002. – V. 5, N 2. – P. 279-288.
 8. Frey H., Haag R. Dendritic polyglycerol: a new versatile biocompatible material // Molecular Biotechnology. – 2002. – V. 90. – P. 257-267.
 9. Клименко Н. Ю., Новікова О. А., Галаган Н. П. Нанобіокompозити з аміноцукрами як компоненти кріосередовища в біотехнології зберігання генофонду // Укр. біохім. журн. – 2010. – Т. 82, № 4. – с. 260.
 10. Гриценко І. В., Місчанчук Б. Г., Галаган Н. П. Дослідження термічного розкладу альбуміну методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 187-191.
 11. Гриценко І. В., Галаган Н. П., Осауленко В. Л. Створення нанокompозиту на основі високодисперсного кремнезему і альбуміну та його біологічна активність по відношенню до мембрани еритроцитів // Вісник Одеського національного університету ; серія : Хімія. – 2004. – Т. 9, вип. 7. – С. 171-176.
 12. Галаган Н. П., Клименко Н. Ю., Орел І. Л., Новікова Е. А., Туров В. В. Бифункциональные наноматериалы на основе высокодисперсного кремнезема, белка и аминокислот // Биополимеры и клетка. – 2010. – Т. 26, № 3. – С. 1-10.
 13. Воронин Е. Ф., Носач Л. В., Гунько В. М. Газофазное сольвато-стимулированное адсорбционное модифицирование наноразмерного кремнезёма летучими органическими соединениями // Поверхность. – 2010. – Т. 18, № 2. – С. 221-243.
 14. Тарасевич Ю. И., Аксененко Е. В. Модифицированная изотерма Ленгмюра для описания кластерной адсорбции на лиофильных центрах поверхности // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 283-289.
 15. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
 16. Тёртых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезёма. – К.: Наук. думка, 1991. – 264 с.
 17. Hair M. L. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. – N.Y., Marcell Dekker, 1967. – 258 p.
 18. Гончарик В. П., Касперський В. О., Кожара Л. І., Чуйко Н. О. Адсорбція декаметоксину на високодисперсному кремнеземі // Фармац. журн. – 2000. – № 5. – С. 55-58.
 19. Гузенко Н. В., Воронін Є. П., Гунько В. М., Лебода Р., Януш В. Дослідження водних дисперсій пірогенного кремнезему методом лазерної кореляційної

- спектроскопії: Зб. наук. праць “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. – 2003. – Т. 1, № 2. – С. 669-680.
20. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. Органічна хімія: Підручн. для студ. вищ. навч. закл. – К.; Ірпінь: Перун, 2005. – 544 с.
 21. Voronin E. F., Guzenko N. V., Gun'ko V. M., Malysheva M. L., Pakhlov E. M., Eremenko B. V., Chuiko A. A. Adsorption of polyvinylpyrrolidone and polyoxyethylene by pure and mixed silicon, aluminium, and titanium oxides // Chemistry, physics and technology of surfaces. – Kyiv: KM Academia, 2002. – P. 5-10.
 22. Гузенко Н. В. Вплив модифікування полівінілпіролідом на властивості високодисперсного кремнезему: Автореф. дис...канд.хим.наук: 01.04.18 / Ін-т хімії поверхні НАН України. – К., 2003. – 20 с.
 23. Слишник Н. Ф., Носач Л. В., Вороніна О. Є. Адсорбція антибіотиків тетрациклінового ряду на поверхні високодисперсного кремнезему // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 170-174.
 24. Носач Л. В., Гребенюк А. Г., Воронін Є. П., Кравченко А. А. Будова адсорбційних комплексів тетрацикліну на поверхні нанокремнезему // Фізика, хімія і технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 4. – С. 409-412.
 25. Voronin E. F., Gun'ko V. M., Guzenko N. V., Pakhlov E. M., Nosach L. V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Malysheva M. L., Borysenko M. V., Chuiko A. A. Interaction of poly(ethylene oxide) with fumed silica // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 279. – P. 326-340.
 26. Давиденко Н. К., Шевченко Н. М., Богомаз В. И., Власова Н. Н., Чуйко А. А. Адсорбция этония на поверхности высокодисперсного кремнезёма // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 10. – С. 2778-2780.
 27. Гузенко Н. В., Пахлов Е. М., Липковская Н. А., Воронин Е. Ф. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезёма поливинилпирролидоном // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, №12. – С. 1957-1961.
 28. Власова Н. Н., Давиденко Н. К., Богомаз В. И. [и др.] Адсорбция тиаминна на высокодисперсном кремнеземе // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 12. – С. 1277-1280.
 29. Бидзиля В. А., Головкова Л. П., Власова Н. Н. Адсорбция рибофлавина и его медного комплекса на поверхности высокодисперсного кремнезема // Журн. физ. химии – 1998. – Т. 72, № 3. – С. 517-520.
 30. Свеженцева А. А., Давиденко Н. К., Власова Н. Н. [и др.]. Адсорбция витамина В₆ на высокодисперсном кремнеземе // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 6. – С. 1242-1245.
 31. Бидзиля В. А., Головкова Л. П., Власова Н. Н. и др.. Изучение адсорбции α-токоферола и его аналогов на высокодисперсном кремнеземе // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 9. – С. 616-619.
 32. Власова Н. Н., Давиденко Н. К., Бидзиля В. А., Головкова Л. П., Богомаз В. И. Адсорбция доксициклина на кремнеземе кремнеземе // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69, № 5. – С. 919-921.
 33. Гончарик В. П., Касперський В. О., Кожара Л. І., Чуйко Н. О. Адсорбція декаметоксину на високодисперсному кремнеземі кремнеземе // Фармац. журн. – 2000. – № 5. – С. 55-58.
 34. Ильченко А. В. Имобилизация некоторых алкалоидов на поверхности дисперсных кремнеземов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 01.04.18 / Ин-т химии поверхности НАН Украины. – К., 1992. – 17 с.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОКРЕМНЕЗЕМА САХАРИДАМИ В ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ДИСПЕРСИОННЫХ СРЕДАХ

Л.В. Носач

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

Исследован процесс модифицирования наноразмерного кремнезема глюкозой, галактозой, лактозой и крахмалом жидкофазным способом импрегнации и газофазным способом сольвато-стимулированной адсорбции (ГССАМ). Установлено, что при нанесении на кремнезем низкомолекулярных сахаридов в количестве, равном емкости монослоя, степень покрытия поверхности (Θ) в случае импрегнации составила всего 0,3-0,6, а при ГССАМ происходило практически полное покрытие поверхности ($\Theta=0,9$). Показано, что газофазный способ адсорбционного модифицирования наноразмерного кремнезема низкомолекулярными сахаридами в условиях интенсивного перемешивания и регулируемой атмосферы является более эффективным, чем жидкофазный способ импрегнации по таким показателям, как степень покрытия поверхности, потери вспомогательных веществ (растворителя или сольватанта), энерго- и трудоемкость, а также продолжительность процесса.

COMPARISON OF THE EFFECTIVENESS OF MODIFYING NANOSILICA WITH SACCHARIDES IN LIQUID AND GASEOUS DISPERSION MEDIA

L.V. Nosach

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17
General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

The process of modifying nanoscale silica with glucose, galactose, lactose, and starch by the liquid-phase method (impregnation) and the gas-phase one (solvate-stimulated adsorption, GSSAM) has been examined. It has been found that, when supporting low molecular weight saccharides on nanosilica surface in an amount equal to the capacitance of monolayer surface, the coverage value (Θ) in case of impregnation was only 0.3-0.6, while GSSAM reveals almost complete surface coverage ($\Theta = 0.9$). It has been shown that GSSAM of nanoscale silica with low molecular weight saccharides under the conditions of intensive stirring and the regulated atmosphere is more effective than that of liquid-phase method (impregnation), as estimated due to such factors as the coverage degree of the surface, the loss of auxiliary matter (solvent), power intensity and labour-intensiveness, as well as the process duration.