

УДК 541.143

Андрійко Л. С., Зарко В. І., Малишева М. Л., Пахлов Є. М.

АДСОРБЦІЙНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ ПОЛІВІНІЛОВИМ СПИРТОМ

*Досліджено адсорбцію полівінілового спирту на поверхні вискодисперсного кремнезему.
Вивчено вплив модифікування поверхні кремнезему на адсорбцію важких металів.*

Біологічні аспекти застосування кремнеземів як носіїв лікарських чи інших біологічно активних речовин або як ентеросорбентів з широким спектром корисних властивостей пов'язані з використанням синтетичних аморфних кремнеземів і, в першу чергу, їх пірогенних форм. Викорис-

© Андрійко Л. С., Зарко В. І., Малишева М. Л., Пахлов Є. М., 2004

тання вихідних та хімічно модифікованих пірогенних кремнеземів у виробництві фармацевтичних препаратів та в медичній практиці базується на таких його якостях, як висока дисперсність, доступність поверхні та можливість регулювати її властивості в широких межах, висока хімічна чистота і фізіологічна біосумісність [1].

Хімічне модифікування поверхні дисперсних твердих тіл являє собою процес зміни хімічного складу поверхневого шару, який може здійснюватись під час адсорбції різних речовин, особливо з високою молекулярною масою. Як правило, це полімери, що використовуються з лікувальною метою.

Полівініловий спирт широко застосовується у різних галузях людської діяльності, у тому числі й у медицині. Його використовують як добавку до гіпертонічних та ізотонічних розчинів, як замітник плазми крові, антикоагулянт, а також носій лікарських сполук [2].

Метою роботи є дослідження взаємодії полівінілового спирту з поверхнею кремнезему та її вплив на властивості водних суспензій високодисперсного кремнезему (ВДК).

У роботі використовували ВДК марки А-300 з величиною питомої поверхні $230 \text{ м}^2/\text{г}$, синтезований на Калуському заводі Інституту хімії поверхні НАН України. Як модифікатор було використано полівініловий спирт (ПВС) з молекулярною масою 43 000.

Величину адсорбції ПВС на поверхні кремнезему розраховували за різницею концентрацій полімеру в розчині до і після контакту з поверхнею адсорбенту, визначених методом віскозиметрії.

Ізотерма адсорбції ПВС на поверхні ВДК описується рівнянням Ленгмюра (рис. 1). У коор-

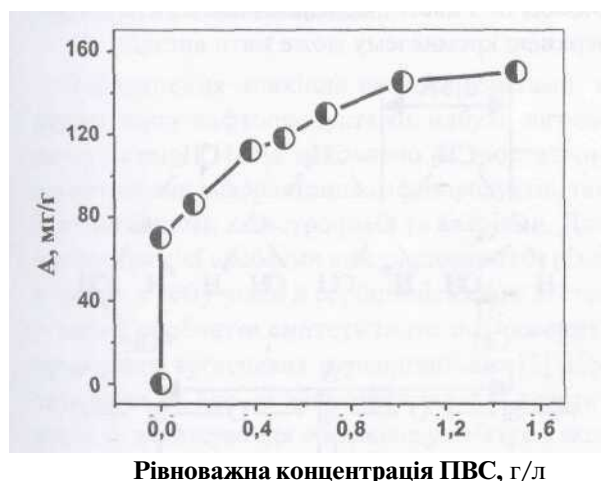


Рис. 1. Ізотерма адсорбції ПВС на поверхні ВДК

динатах $C/A - C$ (де C - рівноважна концентрація, A - величина адсорбції) вона має лінійний вигляд (рис. 2). Це дає змогу визначити ємність

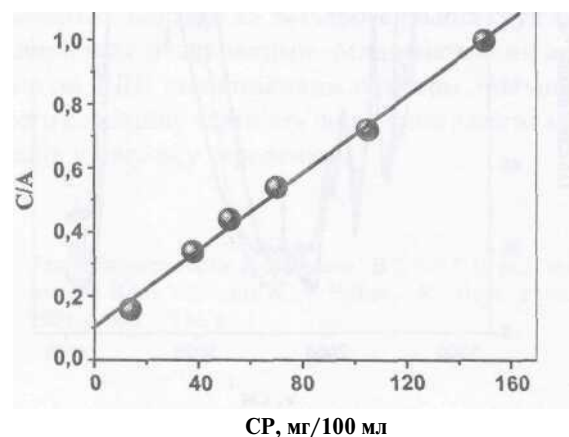
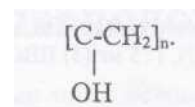


Рис. 2. Лінеаризована ізотерма адсорбції ПВС на поверхні ВДК

моношару на поверхні ВДК. Вона дорівнює 150 мг ПВС на 1г ВДК). Причому за даними ІЧ-спектроскопії 25 % вільних ОН-груп поверхні кремнезему залишається незбуреними взаємодією з ПВС.

Оскільки основними центрами адсорбції вихідного гідрофільного кремнезему є вільні ОН-групи [3], з якими можуть взаємодіяти молекули ПВС, було проведено дослідження ступеня збурення вільних силанольних груп поверхні ВДК від кількості сорбованого ПВС. В ІЧ-спектрах таке збурення добре фіксується зменшенням інтенсивності смуги поглинання вільних ОН-груп (3750 см^{-1}), які взаємодіють з ОН-групами молекули ПВС:



На рис. 3а наведено ІЧ-спектри вихідного зразка А-300 (крива 1), зразка ВДК, на якому сорбували 70 мг ПВС (крива 2) та 175 мг ПВС (крива 3). На рис. 3б виділено частину спектра, яка показує взаємодію ПВС з вільними ОН-групами поверхні кремнезему. Зі збільшенням кількості сорбованого ПВС збільшується ступінь збурення поверхневих ОН-груп. Повного збурення всіх гідроксильних груп можна досягти за умови збільшення кількості адсорбованого на поверхні кремнезему полівінілового спирту до 200 мг на 1г ВДК. На рис. 4 наведено залежність ступеня збурення вільних ОН-груп поверхні від кількості сорбованого ПВС.

Вільні ОН-групи поверхні кремнезему можуть брати участь у процесах сорбції, наприклад іонів важких металів.

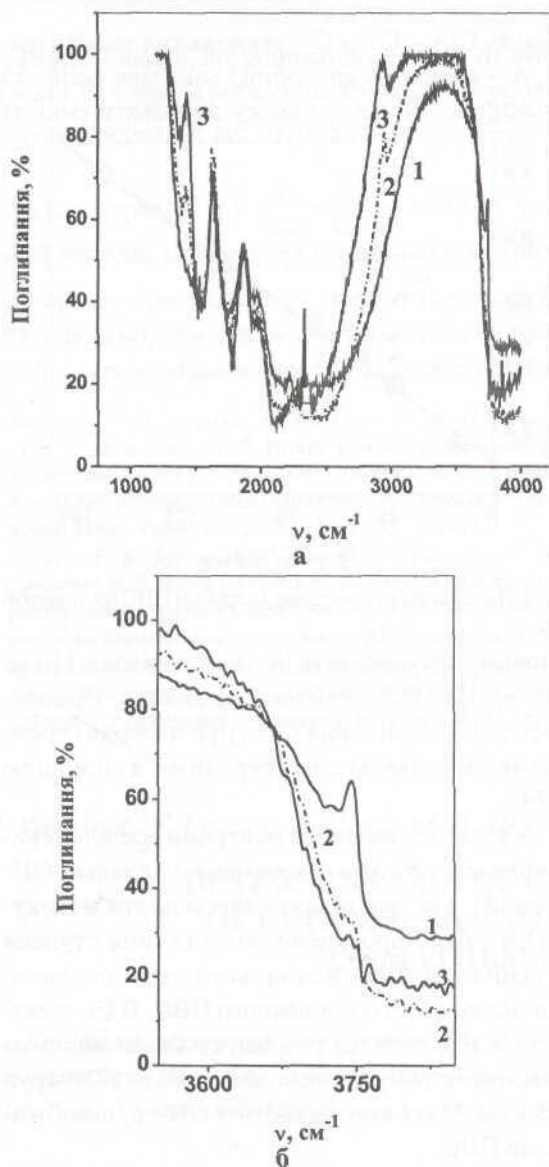


Рис. 3. ГЧ-спектри кремнезему (7) та ВДК, модифікованого ПВС у кількості 70 мг (2), 175 мг (3) ПВС на 1 г ВДК

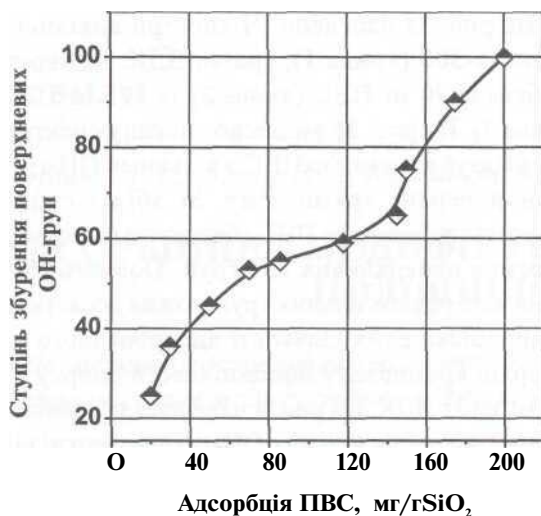


Рис. 4. Зміна ступеня збурення OH-груп ВДК залежно від кількості адсорбованого на його поверхні ПВС

Дослідження адсорбції кадмію (Cd(II)) на поверхні ВДК проводили в діапазоні pH від 3 до 10 за умови $C_{\text{Cd}} = 0,001\text{M}$ з використанням $\text{Cd(ClO}_4)_2$ та радіоактивної мітки $^{115}\text{Cd(II)}$. Величину pH регулювали за допомогою автоматичної системи Dosimat. Як нейтральний електроліт використовували розчин 10^{-3}M NaClO_4 . Дослідження радіоактивних зразків проводили на радіоспектрометрі Beckman Gamma 5500В.

Встановлено, що адсорбція Cd(II) на поверхні ВДК відбувається в лужному середовищі. Величина максимальної адсорбції становить $1,75\text{ мкмоль/м}^2$ (рис. 5). Центрами адсорбції Cd(II) у кислому середовищі можуть бути гідро-

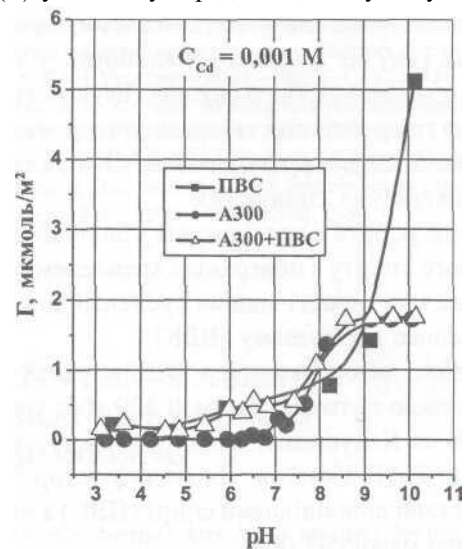
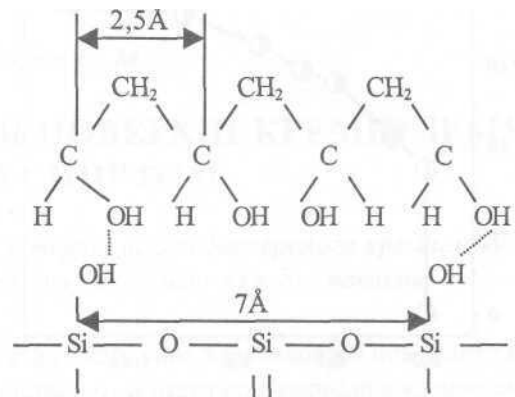


Рис. 5. Адсорбція Cd(II) на поверхні ПВС, початкового та модифікованого ПВС кремнеземах

кисільні групи ПВС, які не взаємодіють з OH-групами поверхні кремнезему. Присутність вільних OH-груп ПВС зумовлена тим, що середня відстань між OH-групами поверхні ВДК приблизно дорівнює 7Å , а у молекули ПВС - $2,5\text{Å}$. Виходячи з цього, модель взаємодії ПВС з поверхнею кремнезему може мати вигляд:



Модифікування поверхні ВДК полівініловим спиртом у кількості, що дорівнює ємності моно-

шару, змінює механізм адсорбції Cd(II), що зумовлено присутністю на поверхні кремнезему молекул полімеру. Адсорбція починається в кислому середовищі в діапазоні рН від 3 до 5, а її величина ідентична величині адсорбції на полівініловому спирті, взятому в кількості, рівній ємності моношару (рис. 5). Причому модифікування поверхні ВДК не змінює величини максимальної адсорбції кадмію.

Таким чином, формування моношару полівінілового спирту на поверхні кремнезему не призводить до збурення всіх вільних ОН-груп поверхні. Близько 25 % гідроксильних груп залишається незбуреними. Модифікування поверхні ВДК полівініловим спиртом збільшує його сорбційну здатність щодо іонів важких металів у кислому середовищі.

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А. А. Чуйко.- К.: Наук, думка, 2003.-415 с.
2. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные.- Т. 1, 1.- М.: АН СССР, 1960.- 867 с.
3. Химия поверхности кремнезема: В 2 ч. / Под ред. академика НАН Украины А. А. Чуйко.- К.: Наук, думка, 2001.-Ч. 1.-736 с.

L. Andriyko, V. Zarko, M. Malysheva, E. Pakhlov

HIGH DISPERSE SILICA SURFACE ABSORPTIVE MODIFICATION OF POLYVINYL ALCOHOL

*The adsorption of polyvinyl alcohol on the high disperse silica surface has been studied.
The results of adsorption of heavy metals on fumed silica surface are presented.*