

## РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

*У статті досліджено вплив модифікування поверхні високодисперсного кремнезему полівінілпіролідом на реологічні властивості його водних суспензій. Виявлено, що в'язкість суспензій такого кремнезему характеризується екстремальною залежністю від вмісту полімеру, причому ця залежність значно сильніше виражена у випадку суспензій, виготовлених на 0,9 % розчині NaCl, ніж: у суспензій на дистильованій воді. Показано, що модифікування полімером і введення електроліту дає змогу регулювати реологічні характеристики водних суспензій високодисперсного кремнезему. Це значно розширює можливості для створення на його основі цілого ряду композиційних лікарських препаратів сорбційно-детоксикаційної дії, які становитимуть інтерес для медичної практики.*

Високодисперсний аморфний кремнезем характеризується цілим комплексом властивостей, які визначають дедалі ширше застосування його в біотехнології, сільському господарстві, медицині та фармації [1, 2]. Зокрема, він використовується як вихідна речовина для одержання ентросорбентів Силард та Силікс, які застосовуються в медичній практиці у вигляді водних суспензій [3]. Тому питання стабільності властивостей водних суспензій високодисперсного крем-

незему має не тільки суто наукове, а й велике практичне значення.

Під стабільністю дисперсних систем розуміють сталість їх властивостей протягом певного часу, в першу чергу таких як дисперсність, рівномірність розподілу часток в об'ємі і сорбційна здатність. Властивість подрібнених систем зберігати притаманний їм ступінь дисперсності називається агрегативною стійкістю. Характерною загальною властивістю дисперсних систем, особливо якщо вони розбавлені, є схильність до осідання або спливання часток дисперсної фази. Осідання часток дисперсної фази називається седиментацією [4, 5].

На сьогодні існує кілька способів регулювання властивостей дисперсних систем: 1) зміна дисперсності часток та товщини прошарку між ними; 2) зміна типів контактів та їх розподілу в об'ємі; 3) перебудова кристалічної структури дисперсних фаз. У рамках другого способу радикальним методом регулювання властивостей дисперсних структур в широкому діапазоні є хімічне й сорбційне модифікування твердих поверхонь [6].

Тому логічно було очікувати, що адсорбція ПВП на поверхні високодисперсного кремнезему повинна впливати на реологічні характеристики його водних суспензій.

### Експериментальна частина

У роботі було використано високодисперсний кремнезем – аеросил А-300 з величиною питомої поверхні  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , а як полімер – фармакопейний полівінілпіролідон з молекулярною масою  $\sim 12\,000$ . Реологічні властивості суспензій кремнезему досліджували за допомогою ротаційного віскозиметра Реотест 2.1 (Німеччина) із застосуванням циліндричної вимірювальної системи в діапазоні швидкостей зсуву ( $D_r$ ) від 9 до  $1312 \text{ с}^{-1}$  у режимі поступового підвищення навантаження (ефективна в'язкість) та віскозиметра ВЗ-246 з величинами отвору для витікання суспензії 2 і 4 мм (відносна в'язкість) при 293 К.

### Результати та їх обговорення

Залежності відносної ( $\eta_{\text{відн}}$ ) і ефективної ( $\eta_{\text{еф}}$ ) в'язкостей від концентрації аеросилу у водному середовищі наведено на рис. 1 і 2. З цих рисунків видно, що при вмісті твердої фази більше 9 % мас. в'язкість суспензії високодисперсного кремнезему різко зростає. При стоянні така суспензія перетворюється на гель.

На рис. 3 наведено характерну (типову) реограму 5-процентної суспензії аеросилу. Вона свід-

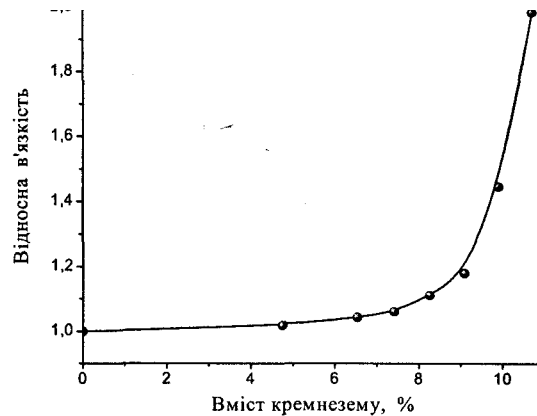


Рис. 1. Залежність відносної в'язкості суспензії аеросилу від вмісту кремнезему

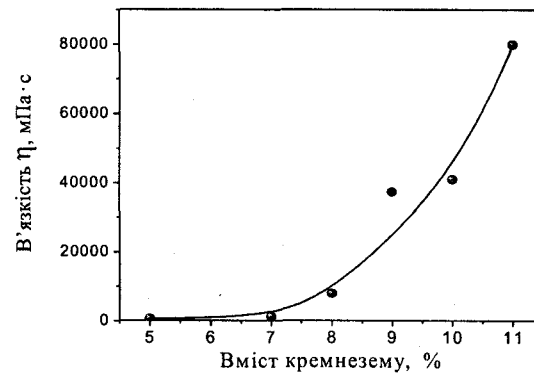


Рис. 2. Залежність ефективної в'язкості суспензії аеросилу від вмісту кремнезему при градієнті швидкості зсуву  $9 \text{ с}^{-1}$

чить про те, що в'язкість водних суспензій високодисперсного кремнезему залежить від напруження зсуву, тобто такі суспензії поведуться як неньютонівські рідини. Як відомо, неньютонівськими рідинами називають дисперсні системи в'язкість яких не залежить від прикладеного навантаження і є постійною величиною відповідно до закону Ньютона. Неньютонівські рідини не підкоряються закону Ньютона, їхня в'язкість залежить від напруги зрушення. Вони діляться на стаціонарні, реологічні властивості яких не змінюються з часом, і нестаціонарні, для яких ці характеристики залежать від часу. Для нестаціонарних систем характерні явища тіксотропії реопексії [4, 5].

Загущуюча і стабілізуюча здатності аеросилу і полівінілпіролідону належать до тих найважливіших властивостей, які багато в чому визначають їх використання в різних галузях промисловості і фармації [7]. Тому логічно було припустити, що додавання полімеру підвищуватиме в'язкість суспензій аеросилу. Справді, наявність ПВП у суспензії аеросилу впливає на її в'язкість причому цей вплив має складний характер. Бул-

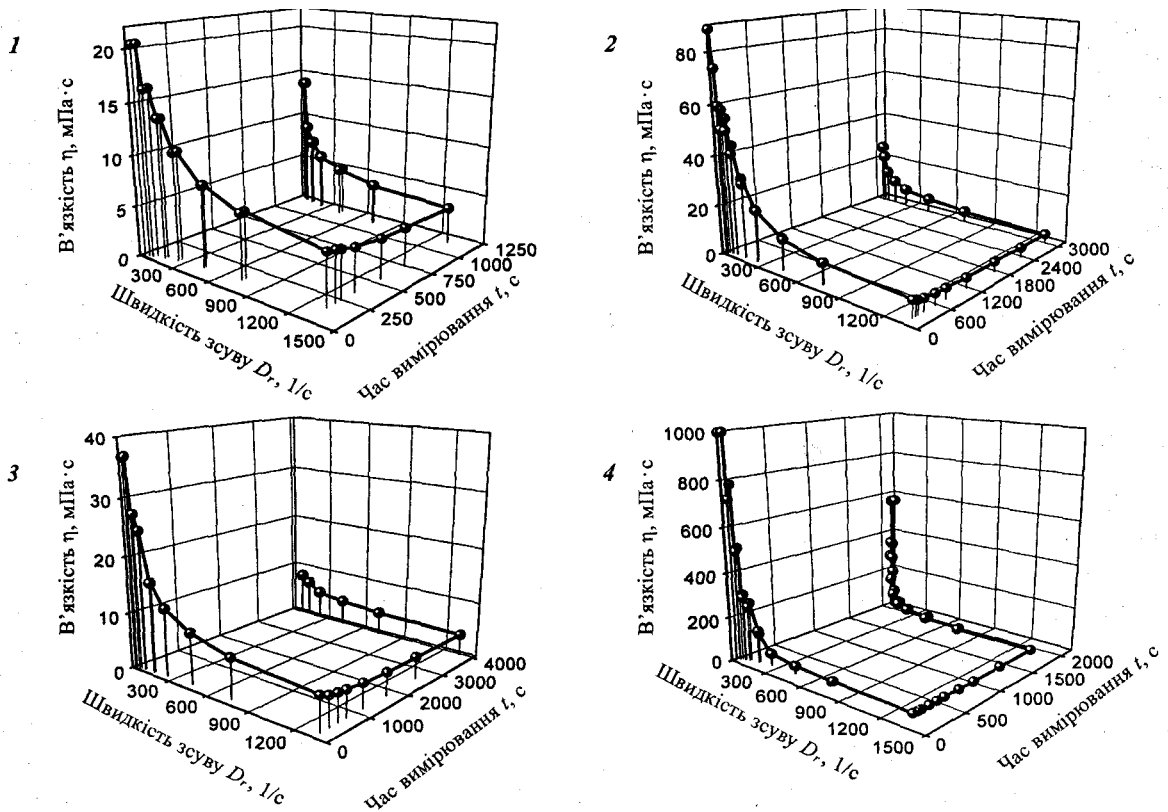


Рис. 3. Реограми 5-процентних суспензій вихідного аеросилу в дистильованій воді (1) і в 0,9-процентному розчині NaCl (2) та аеросилу, модифікованого полівінілпіролідом, в дистильованій воді (3) і в 0,9-процентному розчині NaCl (4)

виявлено, що при мінімальному і проміжному навантаженнях в'язкість суспензій при додаванні ПВП спочатку зростає, а потім поступово знижується (рис. 4, кр. 1 і 2). Однак при максимальному навантаженні в умовах експерименту в'язкість системи не залежить від вмісту полімеру (рис. 4, кр. 3).

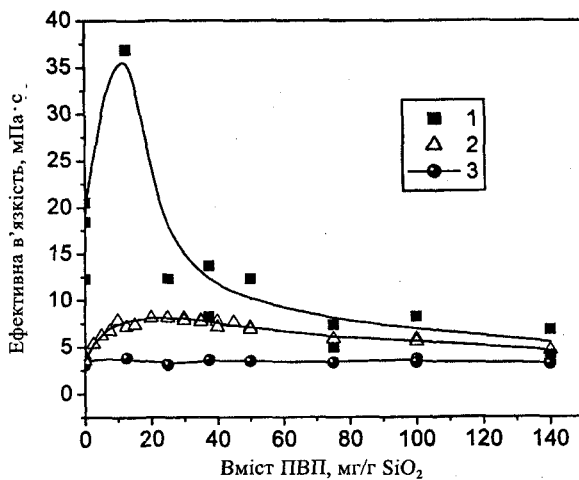


Рис. 4. Залежність ефективної в'язкості 5-процентних водних суспензій аеросилу від вмісту ПВП при градієнті швидкості зсуву  $81 \text{ c}^{-1}$  (1), початкової (2) і кінцевої при  $1312,2 \text{ c}^{-1}$  (3)

Як відомо, ПВП як лікарський препарат під назвою Гемодез використовується у вигляді розчину, що містить солі, – в основному хлористий натрій [8]. Тому важливе значення мають знання про властивості системи суспензія кремнезему – ПВП, виготовленої на фізіологічному розчині (0,9-процентний водний розчин NaCl).

Було виявлено, що в'язкість такої системи значно вища, ніж суспензій на дистильованій воді, а відзначена раніше екстремальна залежність від вмісту полімеру зберігається навіть при максимальному навантаженні (рис. 5).

Для розуміння причин залежностей, що спостерігаються, слід врахувати таке. Високодисперсні речовини в рідкому середовищі можуть утворювати т. зв. коагуляційні просторові структури, що формуються внаслідок взаємодії між собою твердих часточок дисперсної фази [6]. Утворення таких структур і визначає багато в чому реологічні властивості суспензій [9].

При адсорбційному модифікуванні відбувається зміна природи поверхні дисперсних частинок, що впливає на характер коагуляції і силу взаємодії між ними. Зміна міцності системи, зумовлена модифікуванням, визначається двома факторами: силою взаємодії частинок і числом

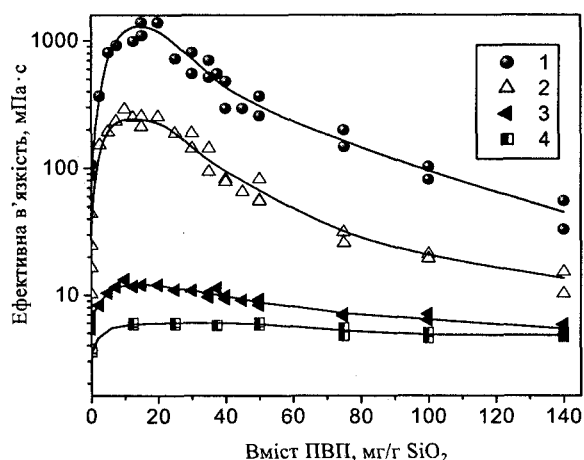


Рис. 5. Залежність ефективної в'язкості 5-процентних суспензій аеросилу, виготовлених на 0,9-процентному розчині NaCl, від вмісту ПВП при градієнті швидкості зсуву  $9 \text{ c}^{-1}$  (1),  $81 \text{ c}^{-1}$  (2), початкової (3) і кінцевої при  $1312,2 \text{ c}^{-1}$  (4)

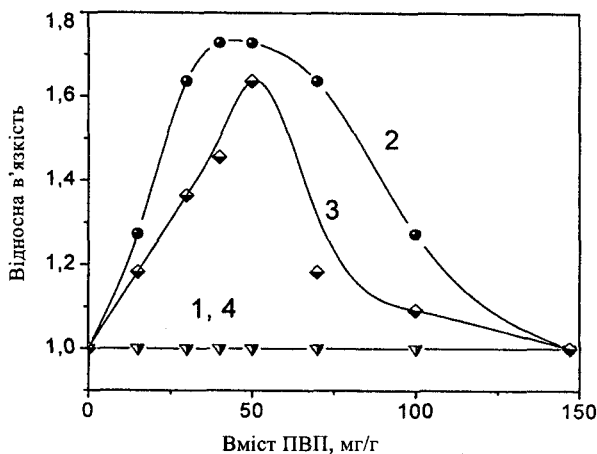


Рис. 6. Залежність відносної в'язкості суспензій аеросилу від вмісту ПВП: 1 – 5-процентна суспензія у воді; 2, 3 і 4 – відповідно 5-, 3,5- і 1,6-процентна суспензії в 0,9-процентному розчині NaCl

контактів [4–6, 9]. У нашому випадку число контактів залишається, ймовірно, сталим, оскільки дисперсність частинок не змінюється. Водночас сила взаємодії між частинками повинна зрости в результаті взаємодії вільних карбонільних груп на поверхні однієї часточки аеросилу із силанольними групами, що залишилися на поверхні іншої часточки. При повному покритті поверхні кремнезему полівінілпіролідом взаємодія між часточками здебільшого нагадуватиме взаємодію між макромолекулами полімеру. Таким чином, модифікування часточок спочатку сприяє процесу структуроутворення, а потім перешкоджає йому.

Цей результат збігається з висновками про те, що існує критична концентрація модифікатора, тобто на кривій залежності  $P_m = f(C_{\text{мод}})$  ( $P_m$  – пластична міцність структурованої системи) наявний добре виражений максимум [6].

Вплив хлористого натрію на в'язкість суспензій кремнезему зумовлений, ймовірно, тим, що процес структуроутворення значною мірою визначається числом часточок в одиниці об'єму [4–6]. Оскільки в досліджуваних системах практично весь полімер знаходиться на поверхні [10], то кількість часточок у суспензії при додаванні ПВП

не змінюється. При введенні ж NaCl в суспензії з'являються нові часточки – гідратовані іони натрію і хлору, які можуть виступати як агенти, що формують місткові зв'язки. Саме тому введення невеликої кількості електролітів використовують для регулювання властивостей структур у системі глина – вода [6].

На користь висловленого припущення свідчить, на нашу думку, і той факт, що при розведенні вихідної 5-процентної суспензії спостерігається поступове зниження її в'язкості (рис. 6) як наслідок зменшення числа частинок в об'ємі.

## Висновки

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать, що модифікування поверхні високодисперсного кремнезему полівінілпіролідом і введення електроліту дає змогу регулювати реологічні характеристики його водних суспензій. Це відкриває значні можливості для створення на його основі широкого ряду нових композиційних лікарських препаратів сорбційно-детоксикаційної дії, які становитимуть інтерес для медичної практики.

1. Кремнезему в медицині та біології / Сб. науч. тр. под ред. акад. АН України А. А. Чуйко. – Київ – Ставрополь, 1993. – 259 с.
2. Застосування в методичній практиці лікарських препаратів на основі високодисперсного кремнезему та механізм їх дії (матер. наук. конф.) // Вісн. Він. держ. мед. ун-ту, 1999, 3(1). – 258 с.
3. Інструкція для медичного застосування препарату Силард П. Реєстр. Посв. № П. 12.00/02646.
4. Волюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

6. Круглицкий Н. Н., Круглицкая В. Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах. – К.: Наук. думка, 1981. – 380 с.
7. Полимеры в фармации / Под ред. А. И. Тенцовой, М. Т. Аллошина. – М.: Медицина, 1985. – 240 с.
8. Тринус Ф. П. Фармакотерапевтический справочник. – К.: Здоров'я, 1988. – 640 с.
9. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – С. 256.
10. Гузенко Н. В., Пахлов Е. М., Липковская Н. А., Воронин Е. Ф. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезема поливинилпирролидоном // Журн. прикл. химии, 2001, 74, № 12, 1957–1961.

*N. Guzenko, D. Kapshtyk*

**RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS  
OF THE AQUEOUS SUSPENSIONS OF HIGH DISPERSE SILICA  
MODIFIED WITH POLYVINYLPIRROLIDONE**

*An effect of modification of the high disperse silica surface with polyvinylpyrrolidone on the rheological properties of its aqueous suspensions has been studied. It has been shown that the viscosity of silica is characterized by an extremal dependence on the polymer content; moreover, this dependence was more marked for the suspensions prepared in 0,9 % NaCl solution than that prepared in distilled water. It has been disclosed that modification with polymer and electrolyte injecting allow us to control the rheological properties of aqueous suspensions of high disperse silica. It gives the new opportunities of the creation a wide series of composition drugs of sorption-detoxication action which can be interesting for the medicine.*