

УДК 537

О.В. Гончарук¹, М.Л. Малишева², В.І. Зарко¹, В.Ф. Гриценко³¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
м. Київ, вул. Генерала Наумова, 17, Україна, 03164² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
м. Київ, вул. Володимирська, 64, Україна, 01033³ Національний університет біоресурсів і природокористування України (НУБіП)
м. Київ, вул. Героїв Оборони, 15, Україна, 03041

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ДИСПЕРСІЯХ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ В ПРИСУТНОСТІ НЕІНДИФЕРЕНТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Ключові слова: водні дисперсії, критична концентрація структуроутворення, рН, реологічні властивості, густина поверхневого заряду, ζ -потенціал, релаксація кластерів води, електропровідність

Досліджено критичну концентрацію структуроутворення (ККС) для водних дисперсій нанокремнезему ($260 \text{ м}^2/\text{г}$), одержаного пірогенним методом, рН-залежності реологічних властивостей таких дисперсій, густини поверхневого заряду, ζ -потенціалу й електропровідності на постійному та змінному струмі. Методом термостимульованої деполаризації (ТСД) досліджено релаксаційні процеси в кластерах води на межі поділу фаз поверхня нанокремнезему/вода та в об'ємі при різних значеннях рН. Зазначено, що ККС для вихідної дисперсії нанокремнезему, при якій відбувається перехід із вільнодисперсного в гелеподібний стан, становить близько 7,5 мас.%, проте в присутності HCl чи NaOH при цій концентрації переходу системи в гель не спостерігається. Збільшення концентрації H^+ (при додаванні HCl) суттєво впливає на електропровідність на постійному струмі та релаксаційні процеси в кластерах води, в той же час вплив інших вільних носіїв зарядів (Na^+ , Cl^- , OH^-) неістотний порівняно з H^+ .

Основні властивості водних дисперсій наноксидів, такі, як агрегативна стабільність, структуроутворення тощо, визначаються балансом сил міжчастинкової взаємодії, найважливішу роль у якому відіграють ті складові розклинювального тиску, що пов'язані зі структурою та властивостями поверхневого шару наночастинок оксидів. Скажімо, електростатичне відштовхування зумовлено насамперед поверхневим зарядом та будовою подвійного електричного шару (ПЕШ), яка визначається концентрацією та складом електроліту [1, 2]. Індиферентні електроліти впливають переважно на товщину ПЕШ, а неіндиферентні змінюють передусім густина поверхневого заряду (σ) та величину потенціалу Штерна. При високих значеннях цих характеристик доміантною є електростатична складова розклинювального тиску, проте при σ , близькому до нуля, на агрегативну стабільність дисперсій впливають інші фактори, такі, наприклад, як структурна складова розклинювального тиску, що залежить від структури гідратної оболонки навколо дисперсних частинок. Таким чином, хоча теоретичні уявлення про міжчастинкову взаємодію активно розвиваються й можуть характеризувати внесок електро-

© О.В. ГОНЧАРУК,
М.Л. МАЛИШЕВА,
В.І. ЗАРКО,
В.Ф. ГРИЦЕНКО, 2010

статичної складової розклинювального тиску, проте взаємозв'язок поверхневого заряду та будови ПЕШ зі структурно-механічними властивостями дисперсій має більш складний характер і для прогнозування цих властивостей недостатньо класичної теорії ДЛФО (Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека) [1, 2].

Для дисперсій різних наноксидів співвідношення внесків електростатичної та структурної складових розклинювального тиску суттєво різняться в діапазоні рН від 1 до 12 [3–5]. У цих роботах зазначається, що рН-залежність граничної напруги зсуву має екстремальний характер, причому максимум відповідає області, де ζ -потенціал близький до нуля. Проте суспензії (діоксиду титану, діоксиду цирконію тощо), розглянуті в цих роботах, мають лінійну залежність напруги зсуву від градієнта швидкості зсуву, що характерно для систем, яким не притаманні тиксотропні властивості.

У водних дисперсіях кремнезему густина його поверхневого заряду досить низька, але при додаванні потенціалвизначального іона (ОН⁻)

суттєво зростає зі збільшенням рН [6]. Окрім того, вплив поверхневого заряду на структурно-механічні властивості дисперсій кремнезему ускладнюється тиксотропними властивостями [7], на відміну від розглянутих у роботах [3–5]. Тому важливим є вивчення й зіставлення електроповерхневих і структурно-механічних властивостей таких систем. Визначення впливу рН на структурно-механічні властивості водних дисперсій нанокремнезему актуальне як на фундаментальному рівні – для розуміння взаємозв'язку між структурою поверхневого шару та макровластивостями дисперсій, так і в прикладному аспекті, оскільки дає змогу спрямовано регулювати властивості дисперсій при створенні нових лікарських засобів на основі нанокремнезему [8].

Тому метою цієї роботи є визначення впливу рН на електроповерхневі властивості (густина поверхневого заряду, ζ -потенціал) і на процеси агрегації в дисперсіях нанокремнезему, критичну концентрацію та швидкість структуроутворення.

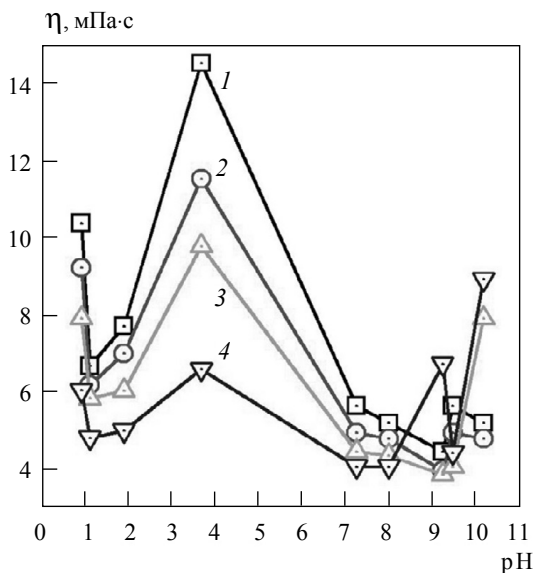


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості (η) від рН при різних градієнтах швидкості зсуву (γ) для дисперсій пірогенного кремнезему, витриманих 14 діб: $\gamma = 243 \text{ c}^{-1}$ (крива 1); $\gamma = 437 \text{ c}^{-1}$ (крива 2); $\gamma = 729 \text{ c}^{-1}$ (крива 3); $\gamma = 1312 \text{ c}^{-1}$ (крива 4)

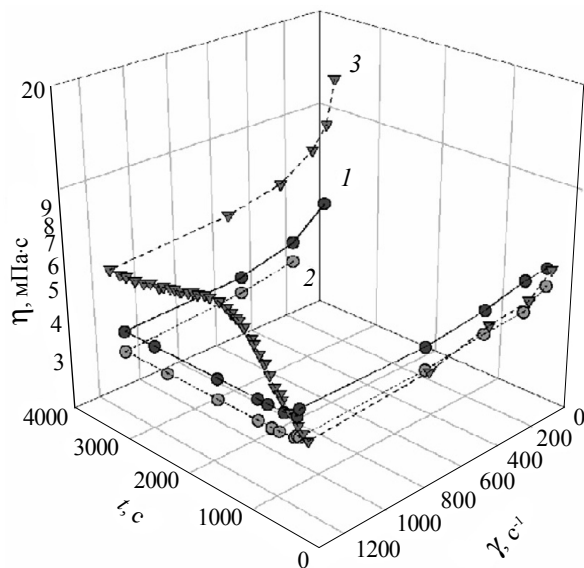


Рис. 2. Залежність в'язкості (η) від градієнта швидкості зсуву (γ) в часі (t) для дисперсій пірогенного кремнезему із вмістом твердої фази 7,5 мас.% за різних значень рН: рН = 3,7 (1); рН = 1,0 (2); рН = 9,2 (3)

У роботі досліджено залежність швидкості структуроутворення та в'язкості водних дисперсій пірогенного кремнезему марки А-300 ($S = 260 \text{ м}^2/\text{г}$, виробництво Калуського дослідного заводу ІХП НАН України) від рН.

Швидкість структуроутворення визначали за переходом вільнодисперсної системи (якими були всі досліджувані дисперсії після приготування та УЗ-обробки їх) у зв'язанодисперсний стан (гель), що супроводжується втратою легкоплинності. Структурно-механічні константи (рівноважний модуль E , умовно-миттєвий модуль E_1 , еластичний модуль E_2), потрібні для кількісної оцінки структурованих дисперсних систем, визначали у статичних умовах на приладі Ейлера–Ребіндера [8]. У динамічних умовах реологічні властивості дисперсій пірогенного кремнезему (напругу зсуву P при різних градієнтах швидкості зсуву $\dot{\gamma}$) досліджували за допомогою ротаційного віскозиметра Rheotest 2.1 із використанням циліндричної системи в діапазоні швидкостей зсуву від 9 до 1312 с^{-1} . Відносна похибка вимірювань становила $\delta_1 = \pm 4\%$. Реограми реєстрували за допомогою самописця Line Recorder TZ 4620. За визначеними величинами напруги зсуву P та градієнта швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ обчислювали динамічну в'язкість:

$$\eta = \frac{P}{\dot{\gamma}}$$

Електрофоретичні дослідження (ζ -потенціалу) й дослідження розподілу частинок за розміром (ефективного діаметра) було здійснено 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). Докладно цей метод описано в роботі [9].

Електропровідність на змінному струмі визначали за допомогою цифрових вимірювачів L,C,R E7-8 та E7-12 і на постійному струмі за допомогою універсального вольтметра В7-26 в комірці ЯВ-1 із нержавіючої сталі. Електропровідність на постійному струмі розраховували з експериментально отриманих значень опору R .

Спектри термостимульованої деполіаризації (ТСД-спектри) отримували на спектрометрі оригінального розроблення СКБ (Росія, м. Ангарськ). Зразки поляризували електричним полем із напруженістю $E = 2 \cdot 10^5 \text{ В/м}$ при $T = 260\text{--}265 \text{ К}$ протягом 2 хв, потім охолоджували в полі до 90 К, після чого нагрівали без поля зі швидкістю $h = 0,05 \text{ К/с}$ до 265 К. Струм, обумовлений деполіаризацією зразка, реєстрували за допомогою високоомного цифрового вольтметра В7-30, що дає змогу здійснювати вимірювання в діапазоні $10^{-13}\text{--}10^{-7} \text{ А}$. Відносна похибка вимірювання становила $\delta_1 = \pm 5\%$, $\delta_T = \pm 2$ для температури та $\delta_h = \pm 5\%$ для швидкості нагрівання.

Зразки для досліджень готували шляхом диспергування ультразвуком (УЗ) досліджуваних оксидів (диспергатор УЗДН-А, частота 22 кГц) в деіонізованій дистильованій воді впродовж 3 хв. Значення рН дисперсій регулювали додаванням 0,1 М розчинів HCl або NaOH.

Структура та морфологія нанокремнезему, одержаного пірогенним методом, залежать від умов синтезу, який здійснюється шляхом парогазового гідролізу SiCl_4 у воднево-повітряному полум'ї за температури 1373–1673 К [10]. Середній діаметр первинних частинок пірогенного кремнезему становить 5–50 нм [11]. Первинні частинки ще в процесі синтезу утворюють досить стабільні агрегати (50–500 нм), які, своєю чергою, утворюють менш стійкі агломерати (>1 мкм), а з агломератів формуються видимі частинки (флокули 0,1–1 мм та більші) [10, 11].

УЗ-обробка водних дисперсій нанокремнезему руйнує агломерати й частково агрегати, що можна відстежити за допомогою методу лазерної кореляційної спектроскопії. Здійснені нами дослідження розподілу частинок за розмірами у водних дисперсіях нанокремнезему з концентрацією твердої фази від 0,6 мас.% до 3 мас.% свідчать, що після УЗ-обробки протягом 3 хв середній ефективний діаметр частинок (який складається із середнього діаметра первинних частинок та агрегатів) становить 100 нм.

При дослідженні структурно-механічних властивостей водних дисперсій нанокремнезему

Таблиця 1. Структурно-механічні властивості вихідних водних дисперсій кремнезему А-300

C, мас.%	η , мПа с	E_1 , кПа	E_2 , кПа	E , кПа	Час утрати легкоплінності, год
0	1,0	–	–	–	Не втрачає
1	1,2	–	–	–	Не втрачає
3	1,4	–	–	–	Не втрачає
6	3,5	0,7	0,05	0,04	Не втрачає
7,5	19,0	13,0	5,2	3,0	340
10	25,0	45,0	40,0	21,5	158
13	85,0	172,0	430,0	123,0	120
20	197,0	225,0	2021,0	202,0	30

Прим. Значення ефективної в'язкості дисперсій із концентрацією кремнезему від 3 мас.% та вище наведено для градієнта швидкості зсуву 1312 c^{-1} . Дисперсії готували шляхом механічного перемішування.

слід підкреслити важливість концентраційного фактора. З огляду на нього діапазон концентрацій твердої фази можна поділити на кілька ділянок, де структурно-механічні властивості визначаються різними процесами й характеризуються неоднаково. Таким ділянкам відповідають вільнодисперсний і зв'язанодисперсний стани системи, хоча можуть бути й перехідні стани (частинки зв'язано в окремі нещільні агрегати й агломерати, які не утворюють суцільної структури). Точкою розділення цих ділянок є критична концентрація структуроутворення (ККС).

Оскільки процес структуроутворення має кінетичний характер і його швидкість залежить від концентрації дисперсії, в загальному випадку розрізняють три ККС [8]:

ККС-1 відповідає утворенню нескінченного кластера (НК) при $\tau \rightarrow \infty$ (де τ – час). У такому разі досягається координаційне число N , нижче від якого суцільна структура (НК) в дисперсії не утворюється;

ККС-2 відповідає формуванню НК при $\tau \rightarrow 0$, тобто структура утворюється одразу після приготування дисперсії;

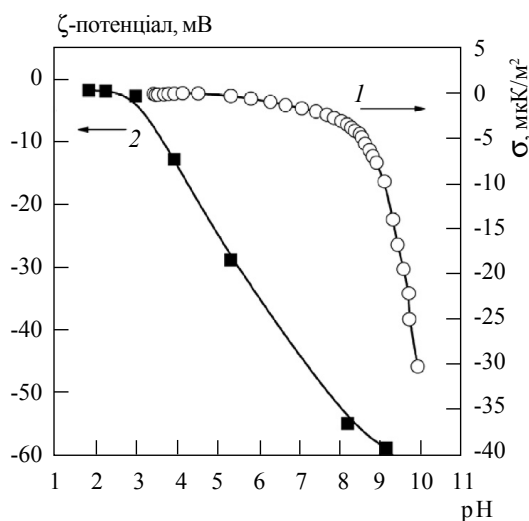


Рис. 3. Залежність густини поверхневого заряду кремнезему σ (1) та ζ -потенціалу (2) від рН

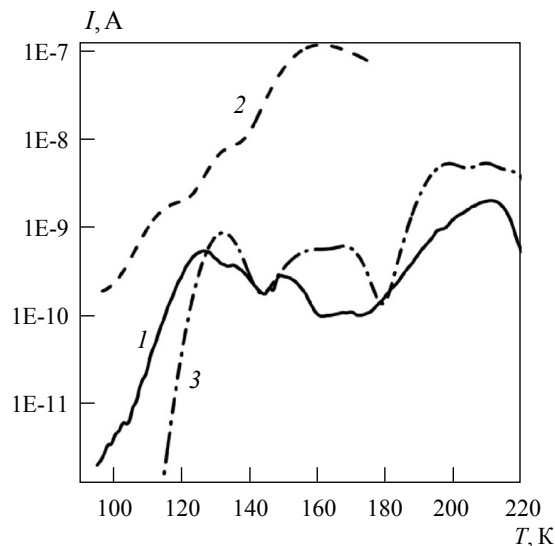


Рис. 4. ТСД-спектри дисперсій пірогенного кремнезему у воді за різних значень рН: рН = 3,7 (1); рН = 1,0 (2); рН = 10,2 (3)

ККС-3 – гранична ККС, що відповідає максимальному вмісту твердої фази в системі.

У пропонуваній роботі надалі під ККС слід розуміти ККС-1. За концентрацій дисперсій, нижчих від ККС, суцільна структура в дисперсіях оксидів не утворюється, проте їхні реологічні властивості відрізняються від притаманних ньютонівської рідині.

Для дисперсій А-300 ККС визначали за значеннями структурно-механічних характеристик у стані статичної рівноваги (E , E_1 і E_2), за величиною в'язкості у стані динамічної рівноваги (η) та візуально – за втратою легкоплинності (табл. 1). Так, за візуальними спостереженнями, мінімальна концентрація А-300, за якої дисперсія втрачає легкоплинність і переходить у гелеподібний стан, становить 7,5 мас.%. Цій концентрації відповідає істотне збільшення модулів зсуву (E , E_1 та E_2). Тому зазначена концентрація є цікавою з погляду дослідження реологічних властивостей структурованих рідин, на які впливає структура дисперсії.

Визначивши ККС для вихідних дисперсій нанокремнезему, вплив рН досліджували для дисперсій зразка з концентрацією 7,5 мас.%

Дослідження показали, що перехід із вільнодисперсної до зв'язанодисперсної системи відбувся тільки у вихідній дисперсії кремнезему (рН = 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.

Проте реологічні властивості дисперсій пірогенного кремнезему суттєво відрізняються при додаванні кислоти або лугу (рис. 1). Максимальні значення в'язкості спостерігаються для вихідних дисперсій кремнезему, що узгоджується з утратою легкоплинності. Такі дисперсії мають виражені тиксотропні властивості (рис. 2, крива 1). При додаванні незначної кількості кислоти чи лугу відбувається зниження в'язкості (рис. 1), але при збільшенні концентрації відмінності щодо впливу кислоти та лугу стають помітнішими. При зниженні рН нижче від двох (тобто нижче

від ізоелектричної точки кремнезему) зазначають зростання в'язкості, хоча втрати легкоплинності не відбувається й системи залишаються тиксотропними, причому зі зниженням рН тиксотропні властивості послаблюються (рис. 2, крива 2).

Такі відмінності можуть характеризувати цілком 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 – класичних тиксотропних систем можна віднести вихідну дисперсію кремнезему з концентрацією 7,5 мас.% SiO₂ з рН 3,7; для них характерне зменшення в'язкості зі збільшенням градієнта швидкості зсуву внаслідок руйнування вихідної структури та збільшення в'язкості при зворотному процесі внаслідок часткового відновлення структури (рис. 2, крива 1). До другої групи належить дисперсія пірогенного кремнезему в кислому середовищі (при рН < 2). Для неї спостерігається зменшення в'язкості зі збільшенням градієнта швидкості зсуву, як і в попередньому випадку, але при зворотному процесі збільшення в'язкості, яке відповідає відновленню структури, практично не відбувається (рис. 2, крива 2). Третя група охоплює всі дисперсії пірогенного кремнезему з рН > 9, для яких характерна реопексна або дилатантна поведінка: при збільшенні градієнта швидкості зсуву спостерігається зменшення динамічної в'язкості, потім при сталому максимальному значенні градієнта спостерігається спочатку збільшення динамічної в'язкості з подальшим незначним зменшенням (рис. 2, крива 3). При зворотному процесі відбувається значне збільшення динамічної в'язкості. Очевидно, що механізми структуроутворення в кислому й лужному середовищах та за відсутності HCl і NaOH суттєво різняться.

Оскільки, як зазначалося, сили відштовхування значною мірою залежать від електростатичної складової розклинювального тиску (тобто від будови ПЕШ), було досліджено рН-залежність густини поверхневого заряду (σ) та ζ -потенціалу

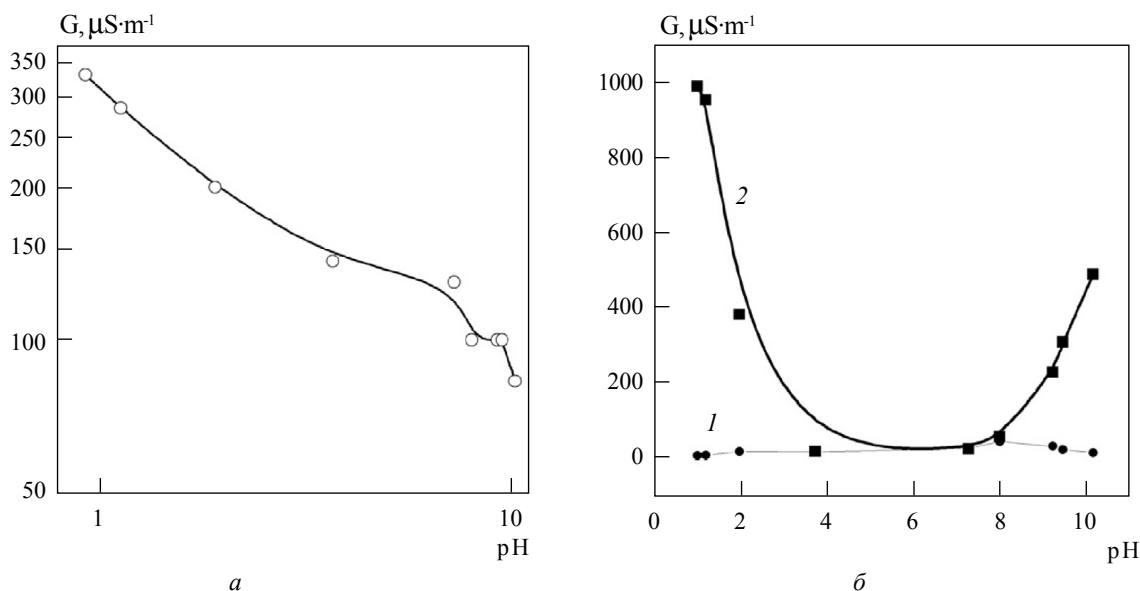


Рис. 5. Залежність від рН електропровідності на постійному струмі (а) та на змінному струмі (б) за частот 1 МГц (крива 1) і 1 кГц (крива 2) для дисперсій пірогенного кремнезему з концентрацією твердої фази 7,5 мас.%

(рис. 3). На рис. 3 видно, що для досліджуваного кремнезему в кислому середовищі (рН < 3) як σ , так і ζ -потенціал мають значення, близькі до нуля. Це дає змогу оцінити внесок електростатичної складової розклинювального тиску в цій області як незначний. Суттєве зростання густини поверхневого заряду спостерігається при рН > 8, що супроводжується збільшенням гідратної оболонки навколо наночастинок кремнезему та сил відштовхування між ними. У цій самій області рН спостерігається реоексна або дилатантна поведінка досліджуваних дисперсій нанокремнезему.

Присутність у системі потенціалвизначального електроліту суттєво змінює будову ПЕШ і гідратної оболонки навколо частинок, а крім того, й структуру об'ємної води загалом. Метод ТСД (термостимульованої деполяризації) дає змогу дослідити структуру та фізичні властивості кластерів води в системі. На рис. 4 наведено ТСД-спектри для вихідного зразка дисперсії пірогенного кремнезему й дисперсій кремнезему з концентрацією 7,5 мас.% SiO₂ при рН 1,0 і 10,2. Інтенсивність спектра термостимульова-

ної деполяризації для дисперсії кремнезему в кислому середовищі (рН ~1) істотно вища за інтенсивності вихідного ТСД-спектра та ТСД-спектра дисперсії кремнезему в лужному середовищі (рН ~10,2) (рис. 4). Звідси випливає, що на будову та властивості кластерів води найсуттєвіше впливає саме наявність протонів. Рухливість протона є найбільшою щодо всіх носіїв заряду, і як для води, так і для льоду вона становить приблизно $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ [12]. Рухливість іонів OH⁻ у льоді на три порядки менша, ніж у воді, що пояснює істотне зменшення струму деполяризації, яке спостерігається для дисперсії кремнезему в лужному середовищі (рис. 4). Окрім того, в лужному середовищі відбувається певний перерозподіл інтенсивності піків і зміщення положення їхніх максимумів щодо температури порівняно з вихідним (рН = 3,7).

На постійному струмі питома провідність дисперсії пірогенного кремнезему знижується зі збільшенням рН (рис. 5а), що пов'язано зі зменшенням концентрації вільних носіїв заряду, якими в цьому разі виступають протони. Це виявляється в майже лінійній залеж-

ності питомої провідності від рН у кислому середовищі. Подальше зменшення питомої провідності при переході в лужне середовище свідчить про те, що внесок інших вільних носіїв заряду (Na^+ , Cl^- , OH^-) за зазначених умов дослідження несуттєвий порівняно з іонами H^+ .

На змінному струмі за частоти 1 МГц (рис. 5б) вільні заряди не беруть участі в перенесенні струму, тому залежно від рН (тобто від зміни концентрації H^+ , Na^+ , Cl^- , OH^-) питома провідність змінюється неістотно. На змінному струмі за частоти 1 кГц у перенесенні струму беруть участь як вільні заряди, так і зв'язані, тому відбувається спочатку зменшення провідності з підвищенням рН унаслідок зменшення концентрації H^+ і Cl^- . Найменша провідність спостерігається в інтервалі рН 3,7–6,5, що корелює з даними ТСД-спектроскопії, де при рН 3,7 ТСД-спектр суттєво відрізняється від ТСД-спектра при рН 0,9 (тобто вплив на електрофізичні властивості дисперсії при зміні рН середовища буде найістотнішим при зменшенні концентрації протонів на три порядки). При подальшому підвищенні рН провідність збільшується, що пов'язано зі зростанням кількості вільних носіїв заряду.

Висновки

У роботі було показано, що ККС вихідного кремнезему А-300 становить 7,5 мас.%. Установлено, що за такої концентрації твердої фази в системі наявність як кислоти, так і лугу перешкоджає гелеутворенню в дисперсії пірогенного кремнезему (гелеутворення відбувалося лише у вихідній дисперсії із рН 3,7).

Значення рН суттєво впливає на електроповерхневі властивості та процеси структуроутворення у водних дисперсіях нанокремнезему. У різних інтервалах рН спостерігається визначальна роль електростатичного або структурного факторів агрегативної стійкості. У лужному середовищі домінує електростатичний фактор, а стійкість дисперсних систем може бути описано в межах класичної теорії ДЛФО. Вміст кислоти істотно впливає на реологічні власти-

вості за рахунок переважної ролі структурного фактора (структури гідратних оболонок навколо наночастинок). Агрегативна стабільність вихідних дисперсій нанокремнезему (рН = 3,7) виявилася найнижчою: заряд поверхні при такому рН низький і вплив структурного фактора менший, аніж при додаванні кислоти. Таким чином, в інтервалі рН від 1 до 10 для водних дисперсій нанокремнезему можна виокремити три області з різними механізмами структуроутворення.

М.Л. Малишева та В.І. Зарко висловлюють подяку Європейському комітетові (IRSES, проект № 230790) за фінансову підтримку роботи.

Исследована критическая концентрация структурообразования (ККС) для водных дисперсий нанокремнезема (260 м²/г), полученного пироженным способом, рН-зависимости реологических свойств таких дисперсий, плотности поверхностного заряда, ζ-потенциала и электропроводности на постоянном и переменном токе. Методом термостимулированной депольаризации (ТСД) исследованы релаксационные процессы в кластерах воды на границе раздела фаз поверхность нанокремнезема/вода и в объеме при разных значениях рН. Отмечено, что ККС для исходной дисперсии нанокремнезема, при которой осуществляется переход из свободной дисперсного в гелеобразное состояние, составляет 7,5 масс.%, но в присутствии HCl или NaOH перехода в гель не наблюдается. Увеличение концентрации H⁺ (при добавлении HCl) существенно влияет на электропроводность на постоянном токе и релаксационные процессы в кластерах воды, в то время как влияние других свободных носителей зарядов (Na⁺, Cl⁻, OH⁻) незначительно по сравнению с H⁺.

Ключевые слова: водные дисперсии, критическая концентрация структурообразования, рН, реологические свойства, плотность поверхностного заряда, ζ-потенциал, релаксация кластеров воды, электропроводность

The critical concentration of structurization (CCS) for water dispersions of pyrogenic nanosilica (260 м²/g), effect of рН level on rheological characteristics, surface charge density, ζ-potential, electrical conductivity on direct and alternating current have been investigated. The processes of water clusters relaxation on nanosilica/water interface and in bulk at various values рН were studied by the method of thermally stimulated depolarization (TSD). It has been established, that CCS of nanosilica initial dispersion (at which this dispersion turn from free dispersed to gel-like state, was equal 7.5 w.%, but in presence HCl or NaOH

such transition was absent. The rising of H^+ concentration (by HCl addition) essentially influences electrical conductivity on a direct current and relaxation processes in water clusters, while the effect of other free carriers of charges (Na^+ , Cl^- , OH^-) is less essential.

Key words: *aqueous dispersions, critical concentration of structurization, pH, rheological properties, surface charge density, ζ -potential, water clusters relaxation, electrical conductivity*

1. *Lyklema J.* Fundamentals of Interface and Colloid Science: vol. IV. – Academic Press, New York–Toronto, 2005.
2. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
3. *Effect of pH in the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays / S. Laribi, J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord, N. Kbir-Arighuib // Clays and Clay Minerals. – 2006. – 54, N 1. – P. 29–37.*
4. *Mikulašek P., Wakeman R.J., Marchant J.Q.* The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions // Chemical Engineering Journal. – 1997. – 67, N 1. – P. 97–102
5. *Zhongwu Zhou, Scales P.J., Boger D.V.* Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions // Chemical Engineering Science. – 2001. – 56, N 9. – P. 2901–2920.
6. *Айлер Р.* Химия кремнезема: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
7. *Круглицкий Н.Н.* Очерки по физико-химической механике. – К.: Наукова думка, 1988. – 220 с.
8. *Кремнеземы в медицине и биологии / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев–Ставрополь, 1993. – 259 с.*
9. *Photon correlation spectroscopy investigations of proteins / V.M. Gun'ko, A.V. Klyueva, Y.N. Levchuk, R. Lebeda // Adv. Colloid Int. Sci. – 2003. – 105. – P. 201–328.*
10. *Чуйко О.О., Миронюк І.Ф., Огенко В.М.* Роль складу реакційної суміші та динаміки газового потоку в пірогенному синтезі високодисперсного кремнезему // Укр. хім. журн. – 2000. – 66, № 9. – С. 18–22.
11. *Particle size of fumed silica / H. Barthel, M. Heinemann, M. Stintz, B. Wessely // An. Inter. Confer. Silica Sci. and Technol. «Silica-98». – Mulhouse, France, 1998. – P. 323–326.*
12. *Зацепина Г.Н.* Свойства и структура воды. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 166 с.