

тем имеет линейный характер и связана с природой этих систем и, возможно, со степенью шероховатости образующихся осадков. Характер зависимостей Re—Te объясняется линейной зависимостью каждого из них от скорости вращения в различных по природе системах химического восстановления. При увеличении степени шероховатости образующихся осадков (в случае систем контактного обмена) значения Re и Te существенно снижаются, но линейный характер зависимости между ними не нарушается в широком диапазоне значений  $\omega$  (рис. 3).

Таким образом, анализ экспериментальных зависимостей и рассчитанных кинетических ( $V_{Me}$ ,  $\tau_{1/2}$ ), физических ( $F_{cb}$ ,  $F_{ц}$ ,  $q_2$ ) и гидродинамических (Re, Te) параметров в системах химической металлизации и контактного обмена показал, что наиболее приемлемым объяснением физико-химической природы установленного нами ранее [8] эффекта гидродинамического ограничения скорости осаждения металла с увеличением угловой скорости  $\omega$  на вращающемся цилиндрическом образце является определенное соотношение центробежной силы  $F_{ц}$  и силы связи  $F_{cb}$ , действующих на реакционно-активные частицы в межфазном слое.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше побудовано математичну модель процесів хімічного осадження металів на діелектрики та метали в умовах гідродинамічного режиму. На основі порівняльного аналізу кінетичних, фізичних та гідродинамічних параметрів у системах хімічної металізації та контактного обміну знайдено, що причиною прояву встановленого нами раніше ефекту гідродинамічного обмеження швидкості осадження металів на

Научно-исследовательский институт химии ХНУ  
им. В.Н. Каразина, Харьков  
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

обертальному циліндричному зразку є нерівність  $F_{ц} \geq F_{cb}$ , яка приводить до виштовхування реакційно-активних частинок з міжфазного шару.

**SUMMARY.** The terms of mathematical model of processes of the chemical besieging of metals on dielectrics and metals in the conditions of the hydrodynamic mode are first set. On the basis of comparable analysis of kinetic, physical and hydrodynamic parameters it is set in the systems of chemical metallization and contact exchange, that the reason of display of besieging of metals set by us before the effect of hydrodynamic limitation of speed on the revolved cylindrical pattern is establishment of inequality  $F_{cent} \geq F_{com}$ , resuting in the extrusion of reactionary-active particles from a on verge of distributing of phases.

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. -3-е изд., перераб. -М.: Наука, 1986.
2. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. -М.: Изд-во МГУ, 1995.
3. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа: Учеб. пособие для студентов вузов. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 1981.
4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. -М.: Химия, 1971.
5. Дорфман Л.А. Гидродинамическое сопротивление и теплоотдача вращающихся тел. -М.: Физматгиз, 1960.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Гупало Ю.П., Полянин А.Д., Рязанцев Ю.С. Массо-теплообмен реагирующих частиц с потоком. -М.: Наука, 1985.
8. Бешенцева О.А., Калугин В.Д., Опалева Н.С. // Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія. -2005. -Вип. 12(35), № 648. -С. 127—130.

Поступила 28.05.2008

УДК 544.72.02

## Л.С. Семко, П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.Г. Сіренко, М.В. Абрамов, Д.Г. Усов, О.І. Оранська ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ШАРУВАТИХ НАНОКОМПОЗИТИВ МАГНЕТИТ—ДІОКСИД КРЕМНІЮ

Розроблено методику синтезу магнітокерованих біосумісних нанокмполітиів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію при використанні прекурсорі тетраметоксисилану, досліджено їх структуру та магнітні властивості. На основі нанокмполітиів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> одержано імуносорбенти з імобілізованим на

© Л.С. Семко, П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.Г. Сіренко, М.В. Абрамов, Д.Г. Усов, О.І. Оранська, 2009

їх поверхні імуноглобуліном людини. Встановлено, що фізично адсорбована кількість імуноглобуліну є максимальною для системи магнетит—оксид кремнію при вмісті 0.15 г SiO<sub>2</sub> на 1 г магнетиту і складає 31 мг на 1 г нанокompозиту.

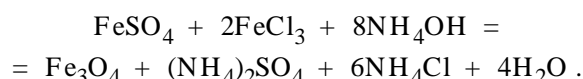
Синтез функціональних наносистем, молекулярний дизайн поверхні та фізико-хімічні дослідження їх властивостей — важливий напрямок сучасних нанотехнологій [1]. У цей напрямок входять задачі розробки перспективних магніто-керованих адсорбентів (в тому числі і магнітних імуносорбентів) медико-біологічного призначення [2—5]. Як адсорбційне покриття на магнітному носії застосовують переважно оксиди кремнію і титану. Такі матеріали можуть бути використані для вилучення певних речовин з розчинів, сепарації клітин або інших біологічних об'єктів, а також створення імуносорбентів [6, 7].

Для отримання поверхневого шару нанокompозитів типу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> застосовують силікати лужних металів [5, 8] або алкоксиди кремнію [9]. Раніше нами було одержано серію нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію при використанні прекурсору тетраетоксисилану (ТЕОС) та досліджено їх структуру і властивості [4, 10]. Оцінено процеси гідролізу та перетворення ТЕОС на поверхні магнетиту при нагріванні нанокompозитів. Показано, що покриття SiO<sub>2</sub> на поверхні магнетиту підвищує термічну стабільність нанокompозитів у порівнянні з немодифікованим магнетитом.

Проте для розробки сучасної технології одержання нанокompозитів магнетит—діоксид кремнію необхідно підібрати оптимальні прекурсорні для отримання шару SiO<sub>2</sub> на поверхні магнетиту та умови синтезу, спростити процеси синтезу, вдосконалити характеристики цих нанокompозитів. У даній роботі для створення шаруватого нанокompозиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> як прекурсор з ряду алкоксидів кремнію обрано тетраметоксисилан (ТМЕС), що не дає зайвих домішок при перетворенні в SiO<sub>2</sub>.

Метою роботи є синтез та дослідження властивостей нанокompозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> з використанням ТМЕС. Відомо про застосування ТМЕС як прекурсора SiO<sub>2</sub> для одержання нанокompозитів магнетит—діоксид кремнію [9], але умови їх синтезу та процеси перетворення тетраметоксисилану на поверхні магнетиту практично не вивчені. Тому нами розроблена методика, що базується на реакції перетворення ТМЕС у SiO<sub>2</sub>, і в якій використані методи золь—гель технології [9]. Як каталізатор гідролізу тетраметоксисилану застосовували фторид амонію.

Одержання зазначених вище нанокompозитів включає стадії синтезу магнетиту та безпосередньо шаруватих нанокompозитів. Синтез магнетиту детально описаний нами в роботі [11]. Для його одержання використовували реакцію швидкої нейтралізації надлишком водного розчину аміаку суміші солей дво- і тривалентного заліза:



Одержання нанокompозитів включає такі основні стадії: попередній гідроліз ТМЕС у суміші метанолу і води, обробка заданої наважки магнетиту продуктами попереднього гідролізу ТМЕС в присутності 0.025 %-го розчину NH<sub>4</sub>F при постійному змішуванні в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2 до утворення гелю, сушка протягом 10 год при температурі 80 ± 5 °С, нагрівання в атмосфері аргону до 450 ± 5 °С та витримання за цієї температури 2 год. Вміст SiO<sub>2</sub> на поверхні 1 г магнетиту змінювали від 0.1 до 0.5 г, кількість каталізатору варіювали від 0.5 до 1.5 мг у залежності від об'єму тетраметоксисилану в суміші. Термообробка необхідна для здійснення процесів полімеризації ТМЕС, видалення побічних продуктів синтезу, а також для наступного процесу руйнування покриття полімеру до (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, де n < 7 [4]. Застосування атмосфери аргону за умови термообробки запобігає окисленню магнетиту при T > 400 °С.

Питому поверхню вихідного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та зразків Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> визначали по адсорбції азоту (метод БЕТ) на установці Kelvin-1042 (Costech International Instruments). РФА-аналіз проводили за допомогою дифрактометру (ДРОН-4-07) у випромінюванні кобальтового аноду (λ = 1.79021 Å) із залізним фільтром у відбитих променях і геометрією зйомки за Брегом—Брентано. ІЧ-Фур'є спектроскопічні дослідження нанокompозитів проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі NEXUS виробництва Thermo Nicolet (США) у діапазоні 400—4000 см<sup>-1</sup>. Для дослідження магнітних властивостей порошків магнетиту і нанокompозитів на його основі використовували вібраційний магнітометр. Частота і амплітуда вібрації зразка задавалися генератором коливань і підсилювачем низької частоти. Вимірювання були проведені на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Зразками для досліджень служили сухі розмагнічені порошки. Методика ви-

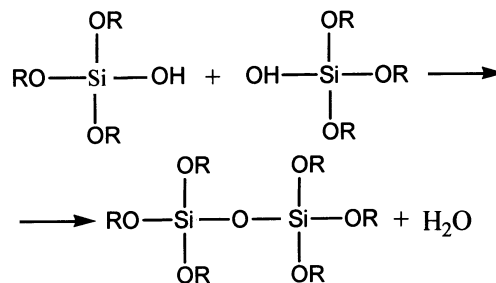
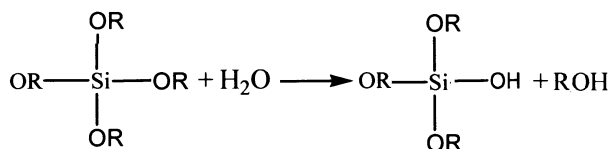
мірів описана в роботі [12]. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень магнітної індукції ( $B$ ) від напруженості магнітного поля ( $H$ ) — петлі гістерезису. Використовуючи ці залежності, визначали наступні магнітні характеристики порошків магнетиту та нанокompatивів — індукцію та намагніченість насичення ( $B_s$  та  $M_s$  відповідно), залишкову намагніченість ( $M_p$ ) та коерцитивну силу по індукції ( $H_c$ ). Значення питомої намагніченості досліджуваних зразків знаходили за формулою

$$s_x = (\sigma_{\text{ет}} m_{\text{ет}} / u_{\text{ет}}) (u_x / m_x),$$

де  $\sigma$  — питома намагніченість;  $m$  — маса;  $u$  — е.р.с.; індексами “ет” і “х” позначені відповідні значення еталонного і досліджуваного зразків. В якості еталонного зразка використовували  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (98 %) виробництва фірми Nanostructured & Amorphous Materials Inc., USA, питома намагніченість насичення при кімнатній температурі якого становить  $\sim 8.25$  мкТл·м<sup>3</sup>/кг.

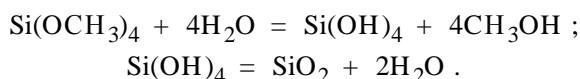
Тестування адсорбційної здатності отриманих зразків проводили з використанням розчину нормального імуноглобуліну (Ig) людини з концентрацією 2.34 мг в 1 мл фізіологічного розчину. Наважки композитів по 100 мг у пробірках заливалися 5 мл розчину імуноглобуліну і витримувалися у ньому при кімнатній температурі і періодичному перемішуванні на протязі 1 та 3 год. Залишкову концентрацію розчину Ig після витримання зразків встановлювали спектрофотометрично (при  $\lambda=280$  нм) після центрифугування розчинів при 1000 об/хв. Оптичну густину розчинів Ig визначали за допомогою спектрофотометру СФ-16. На основі отриманих даних будували графік залежності кількості сорбованого імуноглобуліну на поверхні 100 мг нанокompatиву ( $v$ , мг) від вмісту  $\text{SiO}_2$  у поверхневому шарі 1 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $g$ , г).

Відомо, що процеси гідролізу алкоксидів залежать від співвідношення розчинника і води, рН середовища, наявності каталізатора та інших факторів [4, 9, 10]. Наші попередні дослідження показали, що процеси гідролізу відбуваються найбільш ефективно в присутності каталізатора  $\text{NH}_4\text{F}$ . На початковій стадії гідролізу найбільш ймовірно протікання таких процесів:



де R —  $\text{CH}_3$ .

Проте процеси гідролізу відбуваються значно складніше [6, 7]. За умови розробленої нами методики для розрахунку кількості продуктів весь процес гідролізу, поліконденсації і руйнування полімеру можна умовно виразити двома рівняннями:



Основні одержані результати наведено на рис. 1—4. Було визначено, що вихідний магнетит має питому поверхню  $100$  м<sup>2</sup>/г. На основі даних рентгенофазового аналізу за допомогою рівняння Шерера [13] розраховане значення середнього розміру кристалітів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , яке дорівнює  $12$  нм. Питома поверхня композитів з вмістом  $0.15$ ,  $0.2$  та  $0.3$  г  $\text{SiO}_2$  на  $1$  г магнетиту по відношенню до вихідного магнетиту зростає і дорівнює, відповідно,  $105$ ,  $126$ ,  $164$  м<sup>2</sup>/г.

Наявність  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у композитах було підтвер-

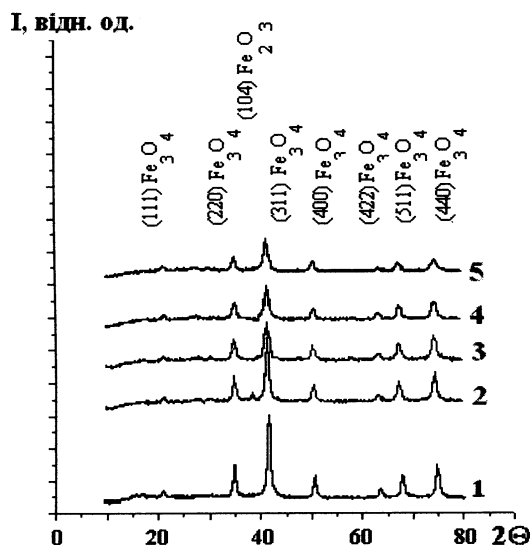


Рис. 1. Дифрактограми зразків вихідного (1) та модифікованого діоксидом кремнію магнетиту з його вмістом  $0.1$  (2);  $0.15$  (3);  $0.2$  (4);  $0.3$  г (5) на  $1$  г магнетиту, витриманих за температури  $450$  °С в атмосфері аргону.

джено даними дифракції рентгенівського випромінювання по присутності на дифрактограмах (рис. 1) рефлексів відповідних  $2\theta = 21.5^\circ; 35^\circ; 41.5^\circ; 50.5^\circ; 63.4^\circ; 67.5^\circ; 74^\circ$  (JCPDS № 19-629). Рефлексів, характерних для кристалічної ґратки діоксиду кремнію, виявлено не було. Про присутність кремній-вмісного композиту в досліджуваних зразках свідчить зменшення інтенсивності рефлексів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на дифрактограмах зразків модифікованого магнетиту. Найбільш помітно воно для зразку з найбільшим вмістом  $\text{SiO}_2$  (рис. 1, дифрактограма 5). За умови мінімального вмісту модифікатора (рис. 1, дифрактограма 2) на дифрактограмі присутній слабкий пік при  $2\theta = 38.5^\circ$ , який відповідає найбільш інтенсивному рефлексу кристалічної ґратки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 33-664). Це свідчить про те, що така маса покриття не є достатньою для утворення суцільного шару  $\text{SiO}_2$  на поверхні магнетиту і не перешкоджає окисленню поверхні. Проте при подальшому збільшенні вмісту  $\text{SiO}_2$  в нанокompозитах фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  зникає в зв'язку з утворенням суцільного шару  $\text{SiO}_2$  на поверхні магнетиту. Аналогічна закономірність спостерігалась у роботі [10], де встановлено, що мінімальна товщина шару, яка перешкоджає окисленню частинок магнетиту, забезпечується модифікуванням 0.15–0.18 г  $\text{SiO}_2$  на 1 г магнетиту; 1.5–1.8 мг на 1 м<sup>2</sup> магнетиту.

За допомогою метода ІЧ-Фур'є спектроскопії ідентифікована фаза  $\text{SiO}_2$  на поверхні магнетиту в нанокompозитах. Інфрачервоні спектри порошків немодифікованого магнетиту і нанокompозитів (магнетит, покритий  $\text{SiO}_2$ ) представлені на рис. 2. Аналізуючи спектри, можна констатувати, що немодифікований магнетит має смуги поглинання при 442, 475 см<sup>-1</sup>, які характеризують валентні коливання зв'язків Fe–O в оксидах заліза. Смуги поглинання 890, 980, 1050 та 1130 см<sup>-1</sup> належать деформаційним коливанням груп Fe–OH [2, 4]. Після модифікації поверхні магнетиту  $\text{SiO}_2$  відбуваються значні зміни в ІЧ-спектрах відбиття нанокompозитів. При вмісті 0.1 г  $\text{SiO}_2$  на 1 г магнетиту спостерігається зникнення смуги поглинання при 1130 см<sup>-1</sup>, що відповідає деформаційним коливанням Fe–OH; смуги 980 та 890 см<sup>-1</sup> також зникають. При збільшенні вмісту  $\text{SiO}_2$  до 0.15 г на 1 г магнетиту ІЧ-спектри змінюються в порівнянні зі спектром немодифікованого магнетиту та магнетиту, покритого 0.1 г  $\text{SiO}_2$ : з'являються та збільшуються інтенсивності смуг 810, 970 та 1080 см<sup>-1</sup>. З літератури відомо, що смуги поглинання 460,

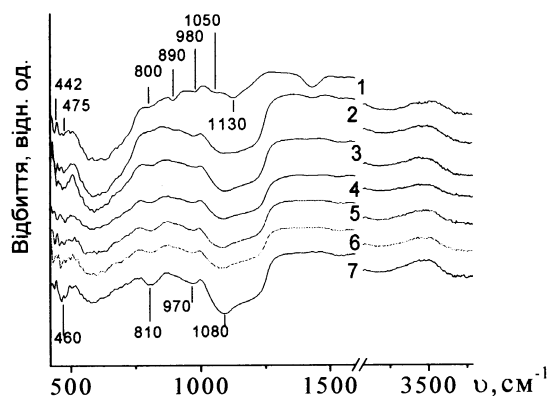


Рис. 2. ІЧ-Фур'є спектри вихідного магнетиту (1) та нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого  $\text{SiO}_2$  (2–7). Вміст  $\text{SiO}_2$  (г) у поверхневому шарі нанокompозиту на 1 г магнетиту: 2 — 0.1; 3 — 0.15; 4 — 0.2; 5 — 0.3; 6 — 0.4; 7 — 0.5 г.

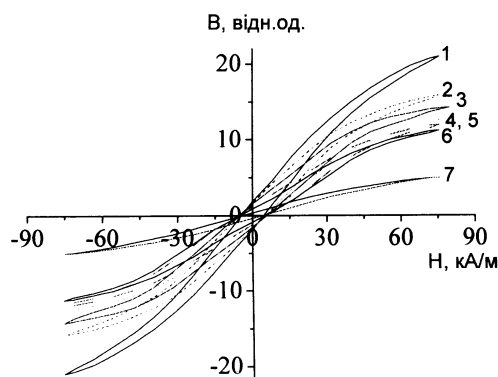


Рис. 3. Петлі гістерезису зразків вихідного магнетиту (1) та нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію (2–7). Вміст  $\text{SiO}_2$  у поверхневому шарі нанокompозиту на 1 г магнетиту: 2 — 0.1; 3 — 0.15; 4 — 0.2; 5 — 0.3; 6 — 0.4; 7 — 0.5 г.

810, 1080 см<sup>-1</sup> характерні для каркасних коливань та зв'язків Si–O–Si у кремнеземі, 970 см<sup>-1</sup> — валентні коливання зв'язків Si–O у групі Si–OX (X — в більшості випадків H або Me) [11]. Отже, ці смуги поглинання належать коливанням у поверхневих шарах  $\text{SiO}_2$ . Таким чином, наявність покриття на поверхні магнетиту не викликає сумніву.

Для створення магнітокерованих адсорбентів важливо оцінити їх магнітні характеристики. Бажано також наблизити їх до характеристик вихідного магнетиту. Результати досліджень магнітних властивостей нанокompозитів (рис. 3) показали,

що як для вихідного магнетиту, так і для нанокompatитів характерні вузькі петлі гістерезису, що свідчить про малі втрати на гістерезис при перемагнічуванні зразків. Такі петлі гістерезису притаманні нанокристалічним матеріалам і спостерігалися нами для всіх магнітних матеріалів і для нанокompatитів на їх основі [2–4, 15].

Аналіз одержаних даних (рис. 3) свідчить про наступні закономірності. Зростання маси покриття  $\text{SiO}_2$  від 0 до 0.5 г на 1 г магнетиту приводить до зменшення питомої намагніченості насичення ( $\sigma_s$ ) нанокompatитів від 4.7 до 1.9 мкТл·м<sup>3</sup>/кг та нелінійної зміни значень коерцитивної сили. Так, із збільшенням маси покриття  $\text{SiO}_2$  від 0 до 0.1, 0.15, 0.2 г на 1 г магнетиту величина  $\sigma_s$  змінюється, відповідно, до 4.6, 4.0, 3.4 мкТл·м<sup>3</sup>/кг, тобто в порівнянні зі значенням питомої намагніченості вихідного магнетиту неістотно, а значення  $H_c$  спочатку збільшується, відповідно, від 4.5 до 5.4, 5.7, 6.1 кА/м, а потім знижується до 4.0 кА/м для нанокompatиту, що містить 0.5 г  $\text{SiO}_2$  на 1 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Синтезований нанокompatит  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$  може бути застосований для утворення магнітних адсорбентів типу  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2\text{—Ig}$  та одержання біомагнітного комплексу магнітний адсорбент—антиген (Ang), тобто  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2\text{—Ig—Ang}$ . Як антиген можуть бути використані віруси гепатиту (А, В, С). У зв'язку з цим необхідно було оцінити адсорбцію Ig на поверхні магнітного адсорбенту. Одержані дані (рис. 4) показали, що найбільше значення маси адсорбованого імуноглобуліну спостерігається при вмісті 0.15 г на 1 г магнетиту і становить 31 мг.

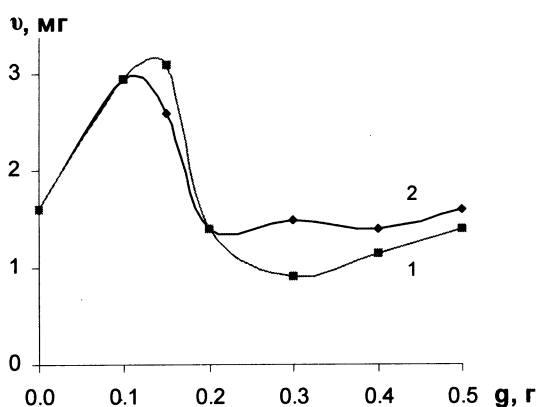


Рис. 4. Залежність кількості сорбованого імуноглобуліну на поверхні 100 мг нанокompatиту ( $v$ ) від вмісту  $\text{SiO}_2$  в поверхневому шарі 1 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $g$ ) через 1 (1) та 3 год (2) процесу адсорбції.

У результаті проведеної роботи розроблено методику синтезу магнітокерованих біосумісних нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію (при використанні прекурсору тетраметоксисилану). За допомогою методів РФА і ІЧ-Фур'є спектроскопії ідентифіковано фази магнетиту і діоксиду кремнію в одержаних нанокompatитах. Показано, що величини питомої намагніченості та індукції насичення зразків нанокompatитів із вмістом 0.1—0.2 г немагнітних компонентів (на 1 г магнетиту) наближаються до відповідних характеристик вихідного магнетиту. На основі нанокompatитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$  одержано імуносорбенти з імобілізованим на їх поверхні імуноглобуліном людини. Встановлено, що максимальна кількість імуноглобуліну при фізичній адсорбції для системи магнетит—оксид кремнію при вмісті 0.15 г  $\text{SiO}_2$  (на 1 г магнетиту) складає 31 мг (на 1 г нанокompatиту). Одержані композити можуть бути застосовані для створення імуномагнітного комплексу  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2\text{—імуноглобулін—антиген}$  та апробовані при деконтамінації плазми крові від вірусів.

**РЕЗЮМЕ.** Разработана методика синтеза магнитоуправляемых биосовместимых нанокompatитов на основе магнетита, модифицированного диоксидом кремния, с использованием прекурсора тетраметоксисилана, исследована их структура и магнитные свойства. На основе нанокompatитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$  получены иммуносорбенты с иммобилизованным на их поверхности иммуноглобулином человека. Установлено, что физически адсорбированное количество иммуноглобулина максимально для системы магнетит—диоксид кремния при содержании 0.15 г  $\text{SiO}_2$  на 1 г магнетита и составляет 31 мг на 1 г нанокompatита.

**SUMMARY.** A technique of synthesis of magnetic biocompatible nanocomposites on a basis of magnetite coated with silicon dioxide using tetramethoxysilane as a precursor was developed. Immunoadsorbents on the basis of the nanocomposites  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$  carrying surface-immobilized human immunoglobulin were prepared. It was found for the system magnetite—silicon dioxide at the  $\text{SiO}_2$  contents 0.1—0.2 g (per 1 g magnetite) that the maximal physically adsorbed amount of the immunoglobulin is equal to 31 mg (per 1 g of the nanocomposite).

1. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований* / Под. ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса. -М: Мир, 2002.
2. Горбик П.П., Петрановська А.Л., Сторожук Л.П. та інші. // *Хімія, фізика та технологія поверхні. Міжвід. зб. наук. праць* / Ін-т хімії поверхні НАН

- України. -Київ: Наук. думка, 2006. -Вип. 11–12. -С. 374–397.
3. Семко Л.С., Горбик П.П., Чуйко О.О. та інші. // Доп. НАН України. -2007. -№ 2. -С. 150–157.
4. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П. та інші. // Там же. -2007. -№ 3. -С. 153–160.
5. Пат. 6447911 США, МКИ В32В 005/16. -Prior. 10.09.2002.
6. Ларин М.Ю., Иванов П.К., Блохин Д.Ю. и др. // Рос. биотерапевт. журн. -2005. -3, № 4. -С. 24–29.
7. Латкин А.Т. Автореф. дис. ... канд. мед. наук. -М., 2005.
8. Пат. 6924033 США, Int. Cl. В32В 005/16. -Prior. 2.08.2005.
9. Brinker C.I., Scherer C.W. Sol-Gel Science. -Boston; San Diego; New York: Academ. Press. Inc, 1990.
10. Семко Л.С., Горбик П.П. та інші. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 526–532.
11. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П. та інші. // Укр. хім. журн. -2007. -73, № 10. -С. 84–89.
12. Борисенко Н. В., Богатырев В. М., Дубровин И.В. и др. // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. -Київ: Наук. думка, 2007. -Т. 1. -С. 394–406.
13. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Заводск. лаборатория. -1994. -60, № 1.
14. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1991.
14. Коваленко А.С., Гринь С.В., Ильин В.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -40, № 1. -С. 46–51.
15. Семко Л.С., Горбик П.П., Рево С.Л., Сторожук Л.П. // Вісн. Київ. ун-ту. -2006. -№ 4. -С. 76–85.

Інститут хімії поверхні НАН України  
ім. О.О. Чуйка, Київ

Надійшла 24.04.2008