

Способ получения и модифицирования высокодисперсного кремнезема для фармацевтических и косметических препаратов

Мофа Н.Н.*, Калиева А.М.,
Черноглазова Т.В., Шабанова Т.А.,
Сабаев Ж.Ж., Садыков Б.С., Осеров Т.Б.,
Васин К.А., Мансуров З.А.

Институт проблем горения,
г. Алматы, Казахстан
*E-mail: nina.mofa@kaznu.kz

Рассматривается изменение дисперсности, морфологии и состояния порошка аморфного диоксида кремния (кремнезема) в зависимости от условий механохимической обработки (МХО) в мельнице динамического действия и ультразвуковой обработки (УЗО) в различных водных растворах. Получение диоксида кремния в высокодисперсном состоянии имеет важное значение при использовании его в косметических и фармацевтических препаратах. Нанокремниевые композиции эффективны для транспорта лекарственных средств в соединительнотканную структуру кожи. При диспергации порошка в качестве ПАВ и модифицирующих добавок использовались одноатомный и трехатомный спирты, а также янтарная и ацетилсалициловая кислоты, которые обеспечивают высокий уровень измельчения, модифицирование поверхности частиц и стабилизацию высокоактивного состояния диоксида кремния. Электронно-микроскопические исследования морфологии частиц показали их капсуляцию при МХО и УЗО в плотные модифицирующие пленки. Показано, что при использовании кислотных модификаторов в процессе МХО и УЗО порошка диоксида кремния получают сложные композиционные системы, состоящие из неорганического ядра и органической капсулирующей пленки. Использование трехатомного спирта (глицерина) при обработке порошка заметно снижает его удельное электросопротивление после УЗО, что связано с образованием гидроксильных групп на поверхности частиц и накоплением заряженных частиц, которые обеспечивают высокую химическую активность системы. Показана важная роль капсулирующей полимерной составляющей на поверхности высокодисперсных частиц диоксида кремния для стабилизации высокоактивного состояния порошка.

Ключевые слова: диоксид кремния; модифицирование; ультразвуковая обработка; механохимическая обработка; капсулирование.

Косметикалық және фармацевтикалық препараттарға арналған жоғары дисперсті кремнеземді модифицирлеу және алу әдістері

Мофа Н.Н.*, Калиева А.М.,
Черноглазова Т.В., Шабанова Т.А.,
Сабаев Ж.Ж., Садыков Б.С., Осеров Т.Б.,
Васин К.А., Мансуров З.А.

Жану проблемалары институты,
Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: nina.mofa@kaznu.kz

Берілген мақалада динамикалық әрекетті диірменде механохимиялық өңдеу (МХӨ) және әр түрлі сулы ерітінділердегі ультрадыбыстық өңдеу (УДӨ) шарттарына байланысты аморфты кремний диоксиді ұнтағының күйі, морфологиясы және дисперстілігінің өзгерісі қарастырылған. Жоғары дисперсті күйдегі кремний диоксидін алу – оны косметикалық және фармацевтикалық препараттар үшін қолдануда маңызы зор. Нанокремнийлі композициялар терінің дәнекер-тінді құрылымына дәрілік заттарды тасымалдау үшін тиімді. Ұнтақты диспергациялау кезінде БАЗ және модифицирлеуші қоспа ретінде біратомды және ұшатомды спирттер сонымен қатар кремний диоксидінің жоғары белсенді күйінің тұрақтануын және бөлшектердің беттік қабатының модифицирленуін қамтамасыз ететін янтар мен ацетилсалицил қышқылдары қолданылды. Бөлшектердің морфологиясын электронды-микроскопиялық зерттеу нәтижелері олардың МХӨ және УДӨ кезінде тығыз модифицирлеуші үлдірмен капсуляцияланатындарын көрсетті. Кремний диоксиді ұнтағын МХӨ және УДӨ процесінде қышқылдық модификаторларды қолдану кезінде бейорганикалық ядродан және органикалық капсулдеуші үлдірден тұратын күрделі композициялық жүйе алынатындығы көрсетілген. Ұнтақты өңдеу барысында ұшатомды спиртті (глицерин) қолдану оның УДӨ-ден кейін бөлшектердің беттік қабатында гидроксильді топтардың түзілуі мен жүйенің жоғары химиялық белсенділігін қамтамасыз ететін зарядталған бөлшектердің жинақталуына байланысты меншікті электркердегісін айтарлықтай төмендетеді. Ұнтақтың жоғары белсенді күйін тұрақтандыруға арналған жоғары дисперсті кремний диоксиді бөлшектерінің беттік қабатындағы капсулдеуші полимерлі құраушының маңызды ролі көрсетілген.

Түйін сөздер: кремний диоксиді; модифицирлеу; ультрадыбыстық өңдеу; механохимиялық өңдеу; капсулалау.

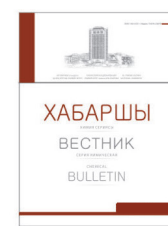
The method of production and modification of highly disperse silica for pharmaceutical and cosmetic preparations

Mofa N.N.*, Kaliyeva A.M.,
Chernoglazova T.V., Shabanova T.A.,
Sabayev Zh.Zh., Sadykov B.S., Oserov T.B.,
Vasin K.A., Mansurov Z.A.

Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: nina.mofa@kaznu.kz

The change in the dispersity, morphology and state of amorphous silicon dioxide (silica) powder depending on the conditions of mechanochemical treatment (MCT) in the mill of dynamic action and ultrasonic treatment (UST) in different aqueous solution is considered. Production of silicon dioxide in a highly disperse state is of importance, when using it in cosmetic and pharmaceutical preparations. Nanosilicic compositions are effective for delivering medicines to the connective tissues of the skin structure. When dispersing powder as surfactant and modifying additives, we used monoatomic and triatomic alcohols as well as succinic and acetylsalicylic acids, which provide a high level of grinding, modification of the particle surface and stabilization of a highly active state of silicon dioxide. Electron-microscopic investigations on the morphology of particles showed their capsulation into dense modifying films under the conditions of MCT and UST. The use of acid modifiers in the process of MCT and UST of silicon dioxide powder resulted in formation of complex composition systems consisting of an inorganic nucleus and organic capsulating film. The state of the obtained modified powders was evaluated by the change of electrical resistance as one of the most sensitive indices of structural changes of the system being treated. The use of triatomic alcohol glycerine, when treating the powder, noticeably decreased its specific electrical resistance after UST, due to formation of hydroxylic groups on the surface of particles and accumulation of charged particles, which provide a high chemical activity of the systems. An important role of the capsulating polymer component on the surface of highly disperse particles of silicon dioxide for stabilization of a highly active state of the powder is shown.

Keywords: silicon dioxide; modification; ultrasonic treatment; mechanochemical treatment; encapsulation.



Способ получения и модифицирования высокодисперсного кремнезема для фармацевтических и косметических препаратов

Мофа Н.Н.*, Калиева А.М., Черноглазова Т.В., Шабанова Т.А., Сабаев Ж.Ж., Садыков Б.С., Осеров Т.Б., Васин К.А., Мансуров З.А.

Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: nina.mofa@kaznu.kz

1. Введение

Кремний и его соединения, в особенности оксидные, занимают важное место на Земле и в жизнедеятельности всех объектов живой природы, в том числе и человека. Недаром кремний был официально признан на Нобелевском симпозиуме в 1977 году в Стокгольме биологически активным и жизненно важным элементом по своему терапевтическому действию, что и определило его широкое использование как в фармацевтике, так и косметике [1]. В частности, кремний входит в состав коллагена – основного белка соединительной ткани в живых организмах, в том числе и человека. Он активно участвует в различных биогенных процессах, обеспечивает скрепление отдельных волокон коллагена и эластина, придавая соединительной ткани прочность и упругость. Самая высокая концентрация кремния обнаружена в кожной поверхности, волосах и ногтях. Он играет важную роль в обновлении и функционировании клеток живого организма [2]. Снижение содержания кремния приводит, в частности, к замедлению синтеза коллагена и эластина и, как следствие, к снижению эластичности кожи и образованию морщин, т.е. к старению. Поэтому использование кремнезема (диоксида кремния) в составе мазей и кремов фармацевтического и косметического назначения является вполне закономерным. Кроме того, его высокая сорбционная способность обеспечивает гидрофильность частиц и удерживает в коже значительное количество воды. Диоксид кремния сорбирует на себя белковые соединения (отмершие клетки кожи) и микроорганизмы, а также свободные радикалы, что приводит к очистке кожи. После такой очистки кожа способна усвоить значительно больше лекарственных и

питательных веществ, содержащихся в препарате. Все это в совокупности и определяет использование диоксида кремния в препаратах лечебного и косметического назначения [3].

Принципиально важное значение имеет структурно-дисперсионное состояние используемого диоксида кремния в косметических и фармацевтических композициях. Он является одним из материалов, который в этой области используется в нанодисперсном состоянии [4]. Являясь носителями активных веществ, нанокремниевые композиции будут наиболее эффективны для транспорта лекарственных средств в соединительно-тканную структуру кожи. Наночастицы кремнезема увеличивают биодоступность (транспорт) лекарственных и питательных веществ в глубокие слои кожного покрова и тем самым обеспечивают антиоксидантное, репаративное и иммуномодулирующее действие препарата. При наличии на поверхности кремнезема предварительно адсорбированных лекарственных и питательных веществ, в случае глубокого проникновения его в кожный покров, они постепенно десорбируются в водной среде организма, обеспечивая пролонгированное их действие и тем самым повышая фактор эффективности препарата в целом.

Важная задача состоит в том, чтобы выбрать эффективный способ высокой степени диспергации диоксида кремния и насыщения поверхностного слоя частиц необходимыми соединениями, выполняющими то или иное действие лечебного или косметического назначения.

В фармацевтической и косметической практике используется лишь аморфный кремнезем и, в основном, пирогенный. Для его диспергации применяются

механические методы воздействия в различных измельчительных аппаратах. Степень дисперсности при такой обработке порошкового диоксида кремния составляет от 10 мкм и более. Для получения более высокодисперсного порошка перспективно использовать ультразвуковую обработку (УЗО) материала в водной среде. В результате такой обработки реально получение частиц размером менее 1 мкм, т.е. наноразмерного масштаба [5, 6]. Тонкое измельчение твердых частиц при УЗО происходит в результате кавитационного эффекта под действием ударных волн (давление порядка $10^6 - 10^8$ Па), возникающих при захлопывании кавитационных полостей [7, 8].

Кавитация в жидкой среде приводит также к разрыву молекулярных связей. Так, молекулы воды распадаются на свободные радикалы OH^- и H^+ , что является первопричиной окисляющего действия УЗО. Аналогичным образом под действием УЗО происходит расщепление высокомолекулярных соединений. В результате изменяется рН среды в щелочную или кислую сторону в зависимости от режимов УЗО и состава водной среды. Вследствие изменения структуры и активности водной среды под воздействием УЗО при диспергации порошков имеет место насыщение поверхностного слоя частиц различными соединениями, присутствующими в воде. В конечном результате происходит модифицирование частиц обрабатываемого порошка [9].

Все эти факторы могут быть целенаправленно реализованы при получении высокодисперсного порошка диоксида кремния с необходимой структурой и составом поверхностного слоя частиц, насыщенного соединениями, адсорбированными из водного раствора.

2. Эксперимент

В настоящей статье рассматривается последовательно изменение дисперсности и морфологии частиц аморфного диоксида кремния высокой степени чистоты, первоначально обработанного в присутствии этилового спирта и глицерина в планетарно-центробежной мельнице "Пульверизетте 5" производитель – FRITSCH с объемом рабочей камеры 500 мм³, скорость вращения платформы 400 об/мин, ускорение движения размольных шаров 40 g, потребляемая мощность энергии 1,5 кВт/ч. После механохимической обработки (МХО) порошок обрабатывался в ультразвуковой ванне при частоте 40 кГц, средой обработки являлась дистиллированная вода с 10% этилового спирта – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 10 % глицерина – $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3$. Присутствие спиртовых добавок в качестве ПАВ усиливает эффект диспергации как при МХО, так и УЗО. Варьировались время измельчения и модифицирующие добавки, в качестве которых использовались ацетилсалициловая – $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ и янтарная – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ кислоты в количестве до 5%. Выбор первого модификатора определяется его противовосполительным (антиоксидантным) действием. Второй является антигипоксантом и способствует насыщению живых клеток кислородом.

Дисперсность порошка оценивалась на поляризационном оптическом микроскопе марки ПОЛАМ Р-211, предназначенном для исследования кристаллических объектов в проходящем и отраженном свете. Увеличение микроскопа составляет от 19 до 720 крат. Минимальный размер коноскопированного зерна 0,012 мм. Для более точной оценки доли высокодисперсной фракции в объеме порошка использовался метод седиментационного анализа [10]. Метод седиментационного анализа, основан на разной скорости оседания частиц различных размеров в гравитационном поле и позволяет фиксировать частицы размером до 100 нм. Изменение морфологии частиц в результате МХО и УЗО исследовалось на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i Dual system, FEI и на электронном просвечивающем микроскопе Jem -100CX; U-100 kv. Состояние частиц оценивалось измерением удельного электрического сопротивления порошка, которое проводилось с помощью цифрового мегаомметра UT501 в специально разработанной схеме измерения удельной проводимости порошковых материалов.

3. Результаты и обсуждение

В исходном состоянии аморфный диоксид кремния состоит из частиц высокой степени чистоты размером в пределах 100 мкм (рисунок 1), насыпной плотностью 0,66 кг/м³, удельной поверхностью 8,6 м²/г и электросопротивлением 450 МОм·м. После обработки порошка в планетарно-центробежной мельнице в 50% водном растворе этилового спирта, который вводился в количестве 20% по отношению к массе обрабатываемого порошка, происходит значительная диспергация частиц вплоть до наномасштабного уровня, которые агломерируются в композиции микронного размера (рисунок 2а).

Степень дисперсности зависит от времени обработки, и уже через 20 мин МХО основная доля частиц порошка не превышает 20 мкм, а с увеличением продолжительности обработки до 30 мин степень дисперсности порошка значительно возрастает. Последующая обработка порошка диоксида кремния, которая проводилась ультразвуком в дистиллированной воде, обеспечивает дальнейшее измельчение частиц. Основная доля частиц порошка после УЗО имеет размер от 10 мкм и ниже (рисунок 2б). Причем с увеличением продолжительности обработки доля высокодисперсной фракции увеличивается, и порошок становится более однородным по дисперсности.

Оценка дисперсности порошка на оптическом микроскопе показала, что после механохимической обработки диоксида кремния в мельнице фракция до 12 мкм достигает более 58% (рисунок 3а). В результате последующей УЗО практически весь порошок состоит из частиц размером до 12 мкм. Вариации времени МХО и УЗО, а также соотношение вводимых модификаторов (этиловый спирт и глицерин) показали, что для получения высокодисперсной смеси на основе SiO_2 , оптимальное

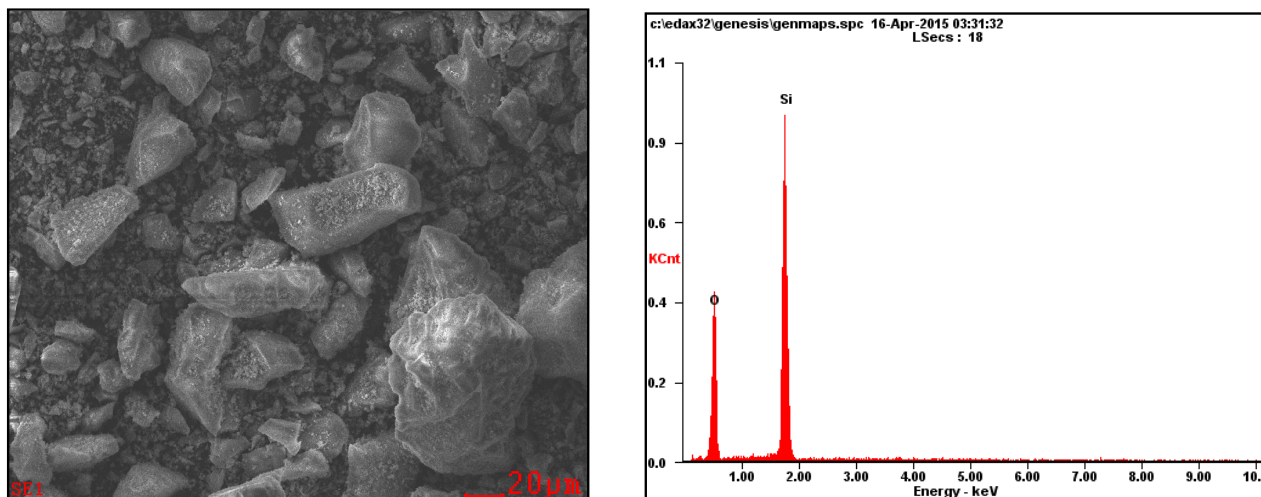


Рисунок 1 – Электронно-микроскопический и спектральный анализ диоксида кремния в исходном состоянии

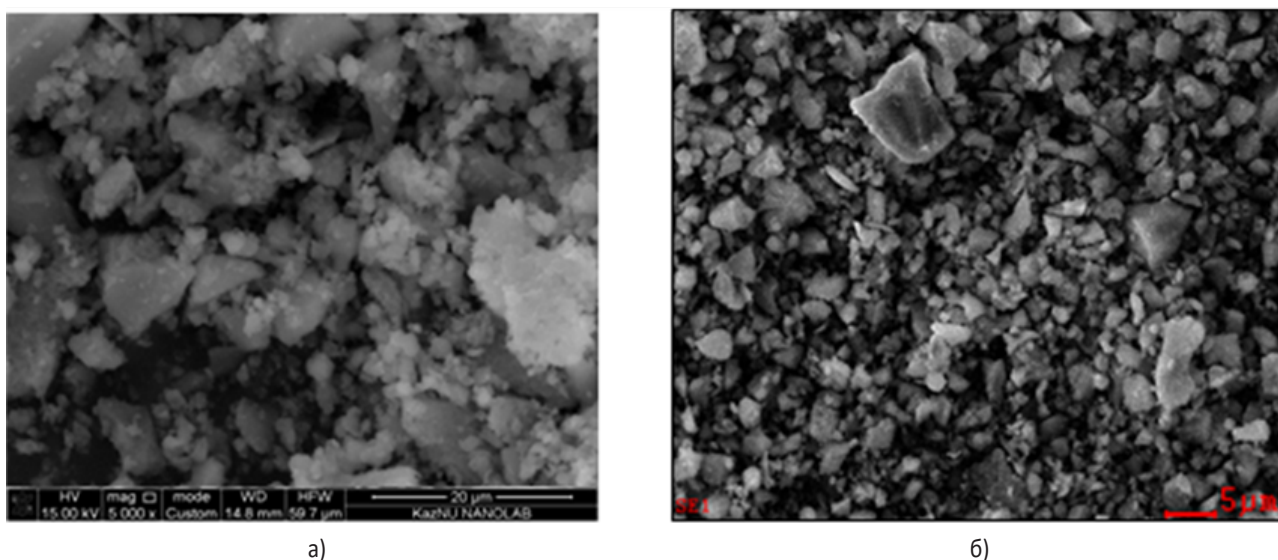


Рисунок 2 – СЭМ порошка диоксида кремния после МХО в планетарно - центробежной мельнице в течение 20 минут (а) и затем после УЗО в течение 40 минут (б)

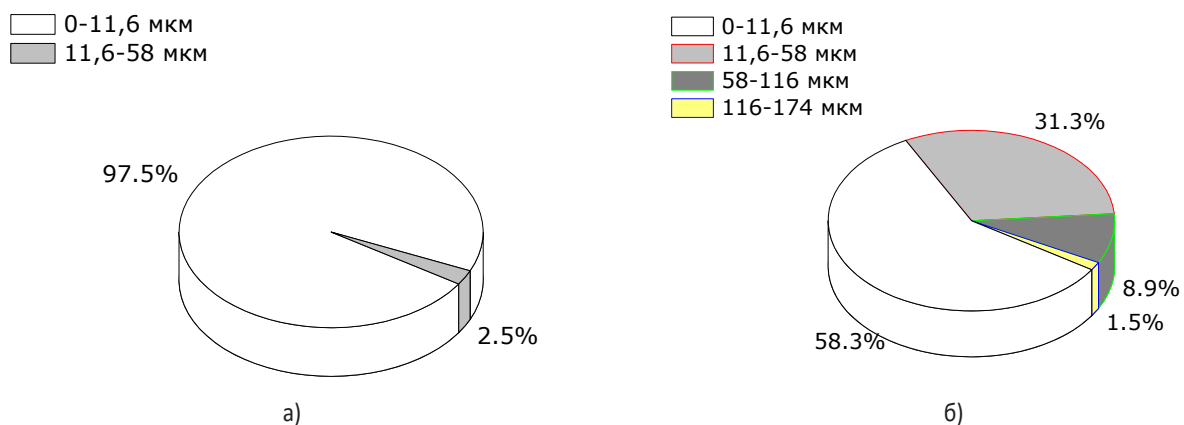


Рисунок 3 – Распределение частиц диоксида кремния по размерам после 30 минут МХО (а) и затем 60 минут УЗО в водном растворе этилового спирта и глицерина (б)

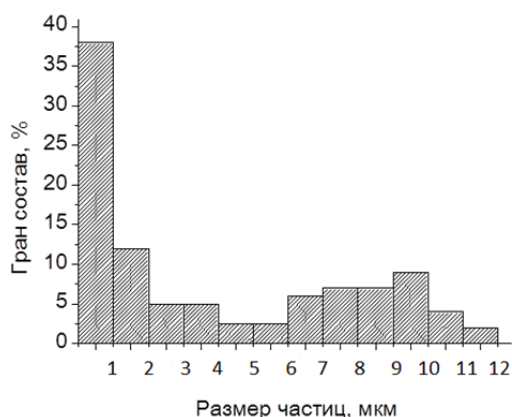


Рисунок 4 – Гистограмма распределения частиц по размерам в объеме порошка аморфного диоксида кремния после УЗО

время обработки при МХО не должно превышать 20 – 30 мин с последующей ультразвуковой обработкой в течение 60 мин.

Седиментационный анализ порошка, полученного после УЗО, показал, что на 50 % он состоит из частиц размером до 2 мкм (рисунок 4).

Как следует из результатов анализа порошка на просвечивающем электронном микроскопе, после МХО в объеме порошка, кроме частиц микронного размера (от 10 до 100 мкм), могут содержаться наноразмерные зернистые агрегаты, состоящие из пленочных образований и округлых частиц. Сфероидальные частицы имеют около 100 – 200 нм в диаметре (рисунок 5). Более продолжительная обработка (до 60 мин) в присутствии водного раствора этилового спирта с глицерином приводит, с одной стороны, к получению более дисперсных частиц, с другой – к агрегированию их в комплексы с высокой удельной поверхностью.

При ультразвуковой обработке диоксида кремния в водной среде, прежде всего, происходит эрозия поверхности частиц, откалывание и разрушение частиц до более мелких размеров. Характер и степень разрушения зависят от времени обработки и состава водной среды (рисунок 6). Главное – во всех случаях после УЗО частицы имеют рыхлую поверхность, что должно способствовать повышению адсорбционной способности частиц диоксида кремния, а это имеет важное значение при использовании его в качестве наполнителя в гелиевых системах фармацевтического и косметического назначения.

Таким образом, механохимическая обработка диоксида кремния в различных режимах как механического, так и ультразвукового воздействия с участием

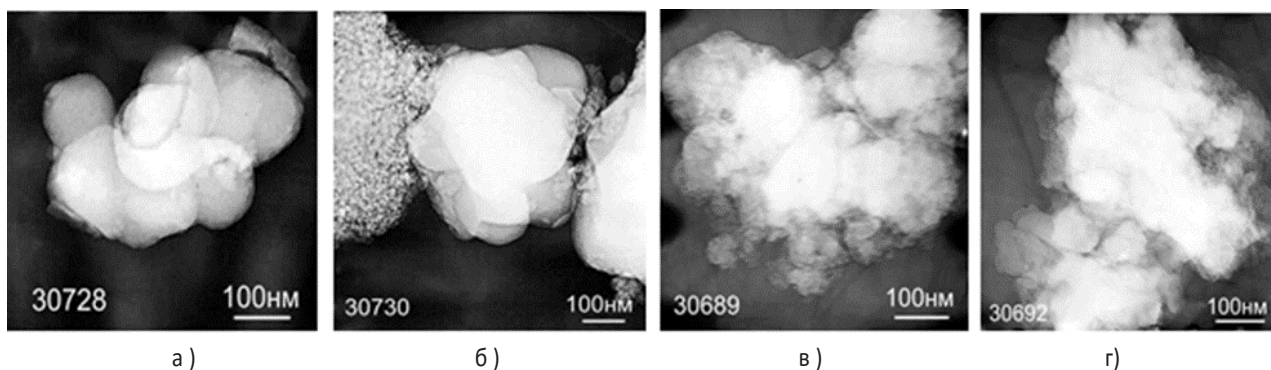


Рисунок 5 – Электронно-микроскопические снимки частиц диоксида кремния после МХО в шаровой мельнице в водном растворе этилового спирта (а, б) и смеси его с глицерином (в, г). Время обработки 30 (а, в) и 60 минут (б, г)

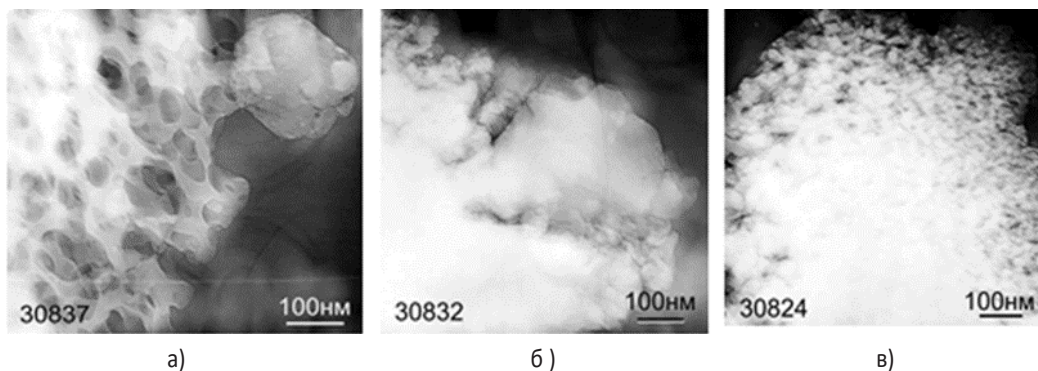


Рисунок 6 – Электронно-микроскопические снимки частиц диоксида кремния после 30 минут МХО и УЗО в воде (а, б) и в водном растворе этилового спирта (в). Время обработки 30 (а) и 60 минут (б, в)

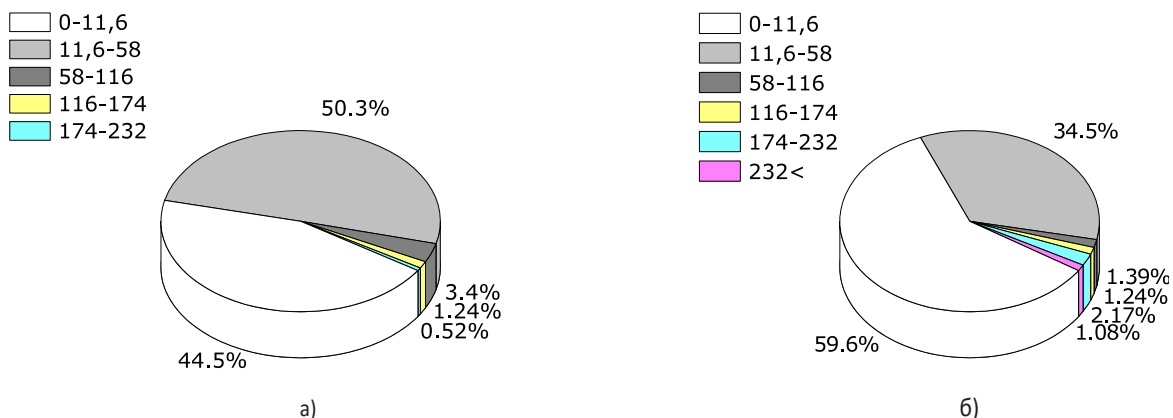


Рисунок 7 – Распределение частиц диоксида кремния по размерам после 30 мин МХО в водном растворе этилового спирта и глицерина с 5% ацетилсалициловой и 5% янтарной кислоты и затем 60 мин УЗО в дистиллированной воде с 5% ацетилсалициловой (а) и 5% янтарной кислоты (б)

модификаторов, в качестве которых использовались одноатомный и трехатомный спирты, обеспечивающие высокий уровень диспергации частиц, рыхлую или плотную структуру поверхностного слоя в зависимости от условий обработки порошка.

Использование при МХО и УЗО в качестве модификаторов частиц порошка диоксида кремния ацетилсалициловой и янтарной кислоты приводит, с одной стороны, к повышению дисперсности порошка, с другой, способствует агломерации частиц. Оптический анализ распределения частиц по размерам показывает, что в порошке после УЗО количество частиц размером до 12 мкм составляет от 50% и меньше (рисунок 7). Большая доля приходится на частицы размером до 50 мкм.

При седиментационном анализе в водной среде часть агломератов разрушается, и практически весь объем порошка составляют частицы размером до 30 мкм. При

использовании в качестве модификатора янтарной кислоты более 30% такого порошка представлена частицами до 5 мкм (рисунок 8). Суммарная доля частиц размером от 10 до 25 мкм составляет 50%. Наиболее крупные частицы до 30 мкм составляют не более 10%. При модифицировании измельчаемого порошка ацетилсалициловой кислотой доля крупной фракции от 20 до 30 мкм достигает почти 65%, а высокодисперсная фракция (до 5 мкм) составляет не более 5%. Таким образом, выбор модификатора во многом определяет дисперсность получаемого порошка и его однородность. При обработке диоксида кремния с янтарной кислотой дисперсность его повышается, а использование ацетилсалициловой кислоты при МХО и УЗО приводит к получению более крупнозернистого порошка.

Укрупнение частиц связано с формированием модифицированного слоя на поверхности частицы вследствие насыщения его ацетилсалициловой или

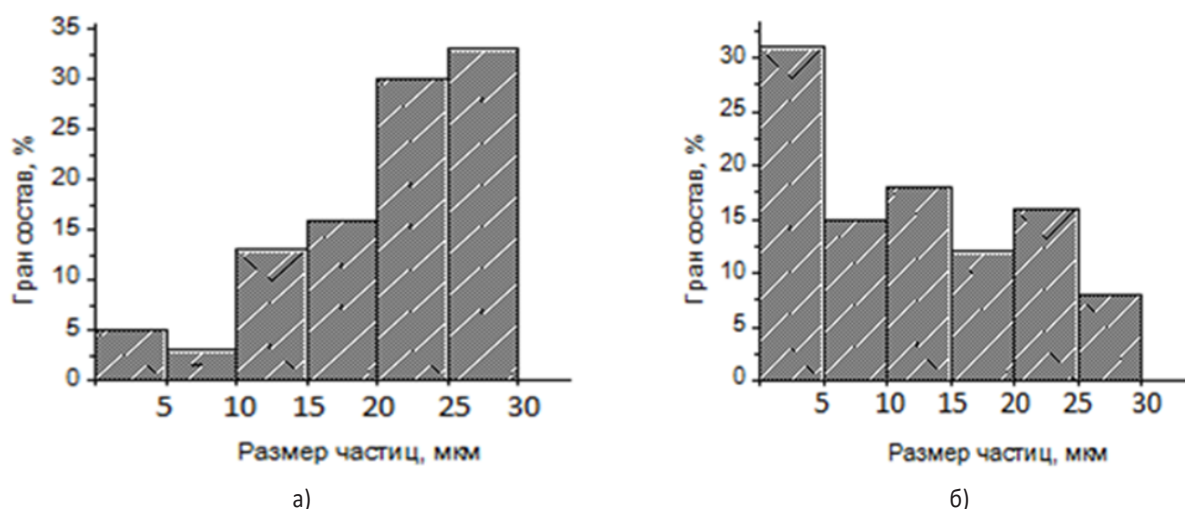


Рисунок 8 – Гистограмма распределения частиц по размерам в объеме порошка аморфного диоксида кремния после УЗО в водном растворе 5 % ацетилсалициловой кислоты (а) и янтарной кислоты (б)

янтарной кислотами. Модифицированные частицы диоксида кремния меняют свою окраску. В исходном состоянии и после обработки в спиртах диоксид кремния имеет белую окраску, а после МХО и УЗО с ацетилсалициловой кислотой приобретает светло бежевый цвет, а с янтарной кислотой – бежево-розовый.

Анализ модифицированных порошков диоксида кремния на просвечивающем электронном микроскопе показал, что в результате МХО происходит не только агломерация нанодисперсных частиц диоксида кремния, но и капсуляция агрегатов в плотные органические пленки (рисунок 9). В результате УЗО происходит частично разрушение агрегатов, но плотные модифицирующие пленки, капсулирующие агрегаты сохраняются.

Следует также отметить, что при использовании янтарной кислоты дисперсность частиц и агрегированных образований значительно выше, чем при использовании ацетилсалициловой кислоты. И в последнем случае образующиеся агрегаты более прочные, капсулирующая их пленка более плотная, и разрушение агрегатов при

УЗО происходит в меньшей степени. Таким образом, при использовании кислотных модификаторов в процессе МХО и УЗО порошка диоксида кремния в результате получаются сложные композиционные системы, состоящие из неорганического ядра и органической капсулирующей пленки.

Кроме дисперсности частиц оценивалось состояние получаемых модифицированных порошков по изменению электросопротивления, как одного из наиболее чувствительных показателей структурных изменений обрабатываемой системы, обеспечивающих активность и функциональные особенности смеси. Поскольку мы имеем дело фактически с композитом (неорганическая + органическая составляющие), измерения удельного сопротивления системы проводились при различных напряжениях, чтобы зафиксировать более надежно вклад каждой из составляющих исследуемой системы. Удельное электросопротивление порошка, обработанного только в присутствии этилового спирта как ПАВ, в результате УЗО повышается практически на порядок и не зависит

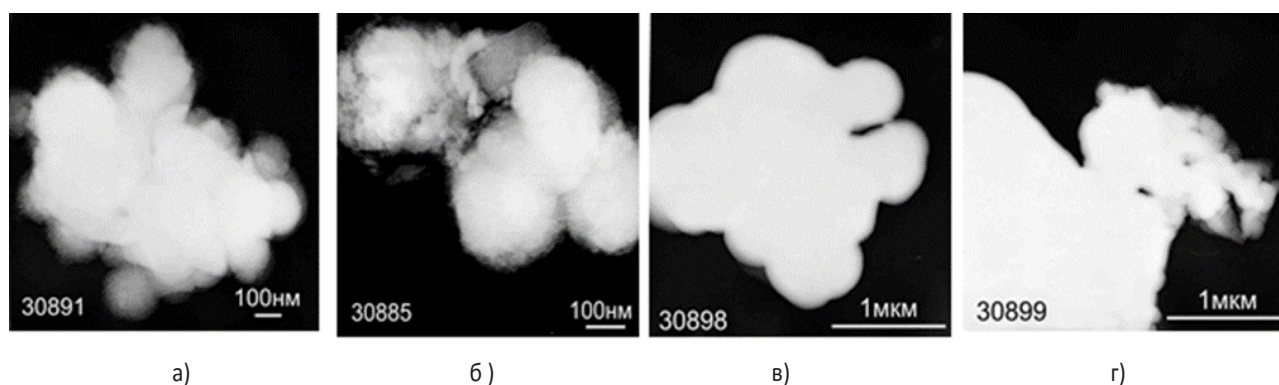


Рисунок 9 – Электронно-микроскопические снимки частиц диоксида кремния после 30 минут МХО (а, в) и 60 минут УЗО (б, г) в присутствии янтарной (а, б)

Таблица 1 – Значения удельного сопротивления диоксида кремния после различных условий обработки и проводимых измерений

Модификаторы	Обработка	Время, мин	Удельное сопротивление, МОм·м		
			Напряжение, В		
			250	1000	5000
C ₂ H ₅ OH	МХО	30	4,7	2,0	1,6
	УЗО	60	52,9	42,9	24,8
C ₂ H ₅ OH + C ₃ H ₈ O ₃	МХО	30	6,0	5,5	0,9
	УЗО	60	2,4	2,0	0,5
C ₄ H ₆ O ₄	МХО	30	2,0	2,0	0,2
	УЗО	60	98,5	67,6	3,2
C ₉ H ₈ O ₄	МХО	30	1423,7	795,3	254,7
	УЗО	60	659,0	390,0	0,7

от напряжения в измерительной системе (таблица 1). Использование, кроме этилового спирта, еще и глицерина в обрабатываемом порошке заметно снижает его удельное электросопротивление после УЗО, что может быть связано с образованием гидроксильных групп на поверхности частиц и накоплением заряженных частиц, которые будут обеспечивать и химическую активность системы.

Дополнительное введение в систему янтарной кислоты при МХО стабилизирует низкие показатели удельного электросопротивления, а при УЗО - приводит, наоборот, к повышению электросопротивления, значения которого резко снижаются при высоких напряжениях. Это также может быть связано с полимерной капсулирующей пленкой на поверхности агломератов частиц диоксида кремния. При использовании в качестве модификатора ацетилсалициловой кислоты сопротивление системы существенно возрастает. В результате разрушающего действия УЗО на конгломераты частиц диоксида кремния, сопротивление их существенно снижается, особенно при высоких напряжениях, что отражает значительную роль капсулирующей полимерной составляющей, имеющей более низкое напряжение пробоя.

4. Заключение

Таким образом, МХО и УЗО в различных режимах обеспечивают изменение морфологии, структуры и состояния

частиц диоксида кремния. По показателям дисперсности и структурным характеристикам (капсулированные частицы в полимерные образования) модифицированные порошки диоксида кремния могут эффективно использоваться в качестве наполнителя различных композиционных систем, что особенно важно при создании композитов на гелиевой основе фармацевтического и косметического назначения. Такие композиции должны представлять однородную нанодисперсную систему, функциональные свойства которой будут во многом зависеть от качества наполнителя. Механохимическая обработка диоксида кремния в различных режимах как механического, так и ультразвукового воздействия с участием модификаторов, в качестве которых использовались одноатомный и трехатомный спирты, а также янтарная и ацетилсалициловая кислоты, обеспечивают высокий уровень дисперсации и стабилизацию высокоактивного состояния частиц.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка наноконпозиционных материалов фармацевтического и косметического назначения» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

- 1 Айлер А. Химия кремнезема / пер. с англ.: под ред. В.П. Прянишникова. – М.: Мир, 1982. – Ч.1. – 416с. – Ч.2. – 712 с.
- 2 Вилламо Х. Косметическая химия. – М.: Мир, 1990. – 285 с.
- 3 Чуйко А.А. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. – Киев: Наукова думка, 2003. – 417 с.
- 4 Вербилковский Я.П., Геращенко И.И., Ющенко Т.И., Штатко Е.И. Механохимическое получение и исследование композиции высокодисперсного кремнезема с хлоридами натрия и калия, цитратом натрия и глюкозой // Химико-фармацевтический журнал. – 2003. – №12. – С.45-50.
- 5 Абрамов О.В., Хорбенко И.Г., Шведла Ш. Ультразвуковая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1984. – 280 с.
- 6 Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Полисадова В.В., Зыкова А.П. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 149 с.
- 7 Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // Физическая акустика / под ред. У. Мезона. – М.: Мир, 1967. – Т.1, Ч.Б. – С.7-138.
- 8 Хмелев В.И., Хмелев С.С., Голых Р.Н., Барсуков Р.В. Повышение эффективности ультразвуковой кавитационной обработки вязких и дисперсных жидких сред // Ползуновский Вестник. – 2010. – №3. – С.321-325.
- 9 Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. – М.: Физматлит, 2003. – 589 с.
- 10 Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под.ред Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 214 с.

References

- 1 Ayler A (1982) Chemistry of silica [Khimiya kremniya] ed. by Pryanishkova VP. World [Mir], Moscow, Russia. Part 1. 416 p. and P.2. 712 p. (In Russian)
- 2 Villamo H (1990) Cosmetic Chemistry [Kosmeticheskaya khimiya]. World [Mir], Moscow, Russia. 285 p. (In Russian). ISBN 5-03-001352-0
- 3 Chuiko AA (2003) Medicinal chemistry and clinical application silica [Meditsinskaya khimiya i klinicheskoye primeneniye dioksida

- kremniya]. Naukova Dumka, Kiev, Ukraine. 417 p. (In Russian). ISBN 966-00-0185-1
- 4 Verbilovsky JP, Gerashchenko II, Yushchenko TI, Shtatko EI (1984) Pharmaceutical Chemistry Journal 2:45-50. (In Russian)
 - 5 Abramov OV, Horbenko IG, Shveгла Sh (1984) Ultrasonic treatment materials [Ul'trazvukovaya obrabotka materialov]. Mechanical engineering [Mashinostroenie], Moscow, Russia. 280 p. (In Russian)
 - 6 Khasanov OL, Dvilis ES, Polisadova VV, Zykov AP (2008) The effects of powerful ultrasonic action on the structure and properties of nanomaterials [Effekty moshchnogo ul'trazvukovogo vozdeystviya na strukturu i svoystva nanomaterialov]. Publishing House of Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. 149 p. (In Russian)
 - 7 Flynn G (1967) Physics acoustic cavitation in liquids. Physical acoustics, ed. by Mezon U. World [Mir], Moscow, Russia. Part 1, Ch.B. P.7-138. (In Russian).
 - 8 Khmelev VI, Khmelev SS, Naked RN, Barsukov RV (2010) Polzunovsky Bulletin [Polzunovsky vestnik] 3:321-325. (In Russian)
 - 9 Lisichkin GV, AY Fadeev, Serdan AA et al. (2003) Chemistry grafted surface compounds [Khimiya privitykh poverkhnostnykh soyedineniy]. Fizmatlit, Moscow, Russia. 589 p. (In Russian). ISBN 5-9221-0342-3
 - 10 (1986) Laboratory work and tasks of colloid chemistry, ed. by Frolov YuG, Grodskiy AS. Chemistry, Moscow, Russia. 214 p. (In Russian)