

На правах рукописи

Кузовкова Анна Александровна

**СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГИДРОЗОЛЕЙ ОКСИДА ЦИНКА**

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА – 2013

Работа выполнена на кафедре технологии химико-фармацевтических и косметических средств (ТХФ и КС) Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Авраменко Григорий Владимирович,
заведующий кафедрой ТХФ и КС
Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Королева Марина Юрьевна,
профессор кафедры
нанотехнологии и наноматериалов
Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

кандидат химических наук
Богданова Юлия Геннадиевна,
старший научный сотрудник кафедры коллоидной
химии химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный
университет дизайна и технологии»

Защита состоится 21 мая 2013 года на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, Москва, Миусская площадь, д.9) в 14:00 в конференц – зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 18 апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.11



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Оксид цинка – важный функциональный материал, применяемый во многих областях науки и техники. Многообразие интересных физико-химических свойств, таких как анизотропная кристаллическая структура, наличие полупроводниковых свойств при большой ширине запрещенной зоны, люминесцентные свойства, фотопроводимость, антибактериальная активность, высокая отражательная способность в видимой и сильное поглощение в ультрафиолетовой области спектра, каталитическая активность, амфотерные химические свойства позволяет использовать его в различных отраслях промышленности. Оксид цинка применяется в производстве: акусто-, микро- и оптоэлектроники, люминофоров, катализаторов, детекторов газов; при изготовлении композиционных и полимерных материалов, стекол, керамики, пигментов и красок в производстве антибактериальной и лечебной косметики, фармацевтической промышленности. В настоящее время разработано большое количество методов получения оксида цинка (синтез в микроэмульсиях, гидротермальный синтез, пиролиз и др.), в осуществлении которых задействовано дорогостоящее оборудование и/или реактивы. Так же, в большинстве своем, они ориентированы на получение порошка оксида цинка с частицами различного размера и формы, пленок, различных упорядоченных иерархических структур. Информация о способах получения устойчивых водных дисперсий оксида цинка в литературе встречается достаточно редко. Одним из перспективных методов получения устойчивых водных дисперсий (гидрозолей) является золь-гель метод.

Разработка методов получения агрегативно устойчивых гидрозолей оксида цинка открывает широкие возможности для создания косметических композиций и антибактериальных систем, где он будет использоваться в качестве основы и/или добавки. Не стоит забывать, что создание подобных композиций возможно при знании основных коллоидно-химических свойств гидрозолей, таких как: состав и размер частиц, агрегативная устойчивость, электрокинетические свойства, реологические свойства и др.

Цель работы заключалась в получении агрегативно устойчивых гидрозолей оксида цинка и установлении их основных коллоидно-химических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методику синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей оксида цинка из различного сырья;
- отработать основные стадии процесса получения гидрозолей оксида цинка;
- определить основные коллоидно-химические свойства полученных гидрозолей;
- подобрать базовые компоненты и получить косметическую композицию на основе синтезированных гидрозолей.

Научная новизна. Разработаны способы синтеза гидрозолей оксида цинка из органических и неорганических солей, грубодисперсных порошков оксида цинка и порошка обедненного оксида цинка. Установлен качественный и количественный состав дисперсной фазы и дисперсионной среды. Определены основные коллоидно-химические свойства полученных гидрозолей, такие как: фазовый состав и размер частиц, электрофоретическая подвижность частиц. Определены области рН агрегативной устойчивости и пороги быстрой коагуляции полученных гидрозолей в присутствии некоторых электролитов. Установлено, что наибольшей агрегативной устойчивостью обладают золи, полученные из нитрата цинка. Выявлены факторы агрегативной устойчивости исследованных гидрозолей. На основе синтезированного гидрозоля создана базовая косметическая композиция, обладающая антибактериальной активностью.

Практическая ценность. Разработан способ получения агрегативно устойчивых гидрозолей оксида цинка из различного цинкосодержащего сырья. Отработаны основные стадии синтеза гидрозолей. Показана возможность применения полученных гидрозолей в качестве основы для создания косметической композиции, обладающей антибактериальной активностью.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на Первой научно-практической конференции «Технология и анализ косметических средств и фармацевтических препаратов» (Москва, 2011); Всеукраинской международной конференции, посвященной 25 - летию Института химии поверхности им. О.О. Чуйка НАН Украины «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Международной конференции по химической технологии ХТ'12 (Москва,

2012); Международной научно-практической конференции «Фармацевтические и медицинские биотехнологии» (Проводится в рамках Московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития») (Москва, 2012); XXII Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2012» (Тула, 2012); III-й Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012); Научно-практической конференции «Новые химико-фармацевтические технологии» (Москва, 2012); Второй конференции стран СНГ. Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2012» (Севастополь, 2012).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 11 тезисов докладов на научно-технических конференциях.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, 7 глав и списка литературы. Работа представлена на 136 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц и 51 рисунка, библиографический список из 151 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы основная цель работы и научная новизна.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных. Рассмотрены основные физико-химические свойства оксида цинка (ZnO), биологическая роль в организме человека и области применения. Приведены наиболее распространенные способы получения оксида цинка и показаны преимущества золь-гель технологии. Рассмотрены факторы, обеспечивающие агрегативную устойчивость получаемых дисперсий.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов и методики определения физико-химических и коллоидно-химических свойств исследуемых систем. Все используемые в работе реактивы имели соответствующую квалификацию и дополнительной очистке не подвергались. Концентрацию ионов Zn^{2+} в водных растворах и суммарную концентрацию гидрозолей определяли термогравиметрическим

методом. Размеры частиц гидрозолей измеряли методом фотон-корреляционной спектроскопии на установке ФК-22 и с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе «LEO 912AB Omega» фирмы «Carl Zeiss». Определение pH проводили на приборе «pH-meter CG 825» фирмы «Schott-Gerate GmbH» с использованием стеклянного электрода; определение электропроводности проводилось на электронном кондуктометре марки «Анион 4100». Электрофоретическую подвижность определяли методом макроэлектрофореза с подвижной границей. Исследование агрегативной устойчивости гидрозолей осуществляли турбидиметрическим методом. Термический анализ образцов проводили на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдей Q – 1500 D» фирмы «МОМ». Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «Rigaku D/MAX 2500» фирмы «Rigaku» с CuK_α - излучением. Измерение реологических свойств косметических композиций осуществляли на ротационном вискозиметре марки «Rheotest - 2» фирмы «Medingen Prufgerat».

В третьей главе изложены результаты разработки методов синтеза гидрозолей оксида цинка и определения их основных коллоидно-химических свойств.

В основе способов синтеза гидрозолей лежит пептизация осадка гидроксида цинка, полученного гидролизом соответствующих солей. В качестве исходных реагентов в работе использовали цинк азотнокислый 6-водный, цинк уксуснокислый 2-водный, грубодисперсные порошки оксида цинка (ZnO) и обедненного оксида цинка [ZnO ($^{64}\text{Zn} < 1\%$)]. Гидроксид цинка получали осаждением водным раствором аммиака при $20\text{ }^\circ\text{C}$ и интенсивном смешении компонентов. На основании данных потенциометрического титрования было установлено, что мольное соотношение $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$, необходимое для полного осаждения гидроксида, равно 2, как в случае использования в качестве исходной соли нитрата цинка, так и в случае использования ацетата цинка. Полученные осадки промывали дистиллированной водой, а затем пептизировали в присутствии водного раствора нитрата цинка. При получении гидрозолей из грубодисперсных порошков их переводили в раствор действием азотной кислоты, а после удаления избытка кислоты упариванием, проводили осаждение. Основные характеристики всех гидрозолей представлены в **таблице 1**.

Таблица 1.

Некоторые характеристики гидрозолей оксида цинка полученных методом пептизации.

Прекурсор	Концентрация гидрозолей, % масс.	pH	Содержание Zn^{2+} в ультрафильтрате (% масс), в пересчете на ZnO	Форма частиц (ПЭМ)	Размер частиц (ПЭМ), нм
$Zn(NO_3)_2$	0,30	7,2-7,4	Не более 0,03	Клиновидная	20-140
$Zn(CH_3COO)_2$	0,22				50-70
порошок обедненного ZnO	0,33				10-140
порошок ZnO	0,26			Веретено-подобная	200-1200

Согласно данным рентгенофазового анализа, частицы дисперсной фазы всех гидрозолей представляют собой оксид цинка с гексагональной структурой типа вюрцит, пространственная группа $P6_3/mc$ без каких - либо посторонних примесей.

На рисунках 1-2 приведены микрофотографии частиц полученных гидрозолей. Из представленных микрофотографий видно, что частицы дисперсной фазы гидрозолей различаются по размерам и форме и являются полидисперсными.

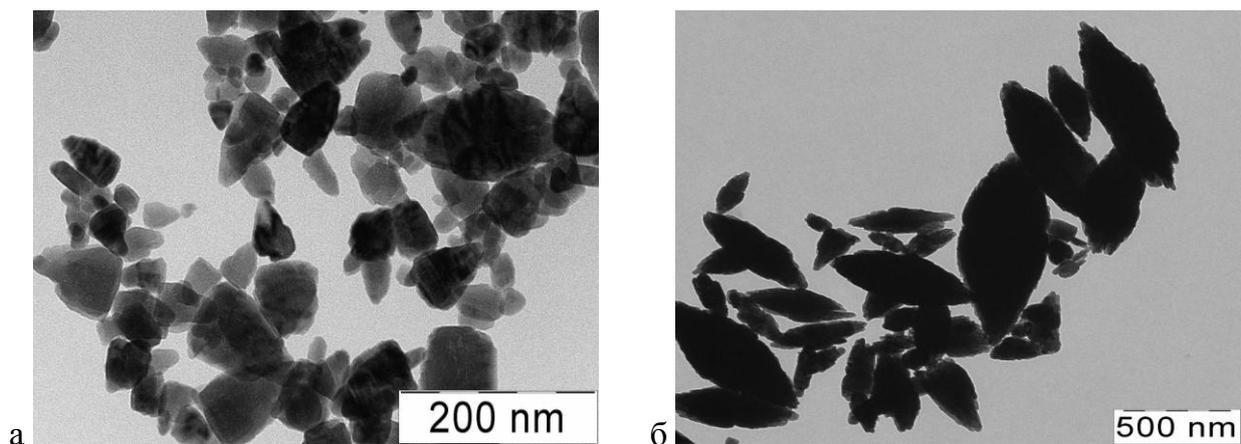


Рис. 1. Микрофотографии частиц гидрозолей, полученных из: а - нитрата цинка; б – грубодисперсного порошка оксида цинка.

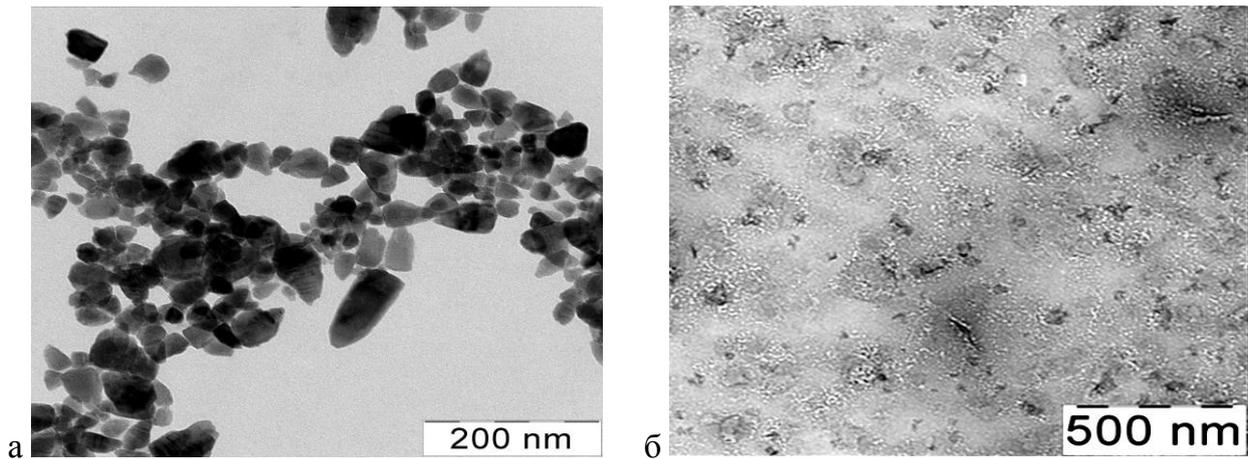


Рис. 2. Микрофотографии частиц гидрозолей, полученных из: а – грубодисперсного порошка обедненного оксида цинка; б – из ацетата цинка.

Разработанный способ синтеза позволяет получать гидрозоли с концентрацией порядка 0,20 - 0,35 % масс (в пересчете на ZnO).

В четвертой главе рассмотрена агрегативная устойчивость гидрозолей оксида цинка. Агрегативная устойчивость гидрозолей оксидов металлов в значительной мере определяется значением рН дисперсионной среды, которое определяет знак и величину заряда, а также состояние поверхностных слоев частиц золя.

Для синтезированных гидрозолей турбидиметрически были определены интервалы значений рН дисперсионной среды, в пределах которых золи являются агрегативно устойчивыми (**рисунок 3**). Величина рН дисперсионной среды гидрозолей оксида цинка лежит в интервале 7,2 – 7,4; варьируя его, мы установили, что золи сохраняют агрегативную устойчивость в интервале рН 7,2 - 7,8. Присутствие электролитов в дисперсионной среде может существенно ослабить действие сил электростатического

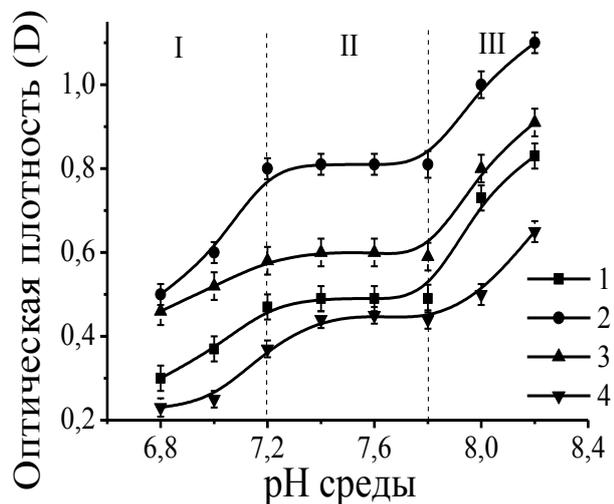


Рис. 3. Зависимость оптической плотности гидрозолей оксида цинка от величины рН дисперсионной среды. 1- гидрозоль получен из нитрата цинка, 2 – гидрозоль получен из ацетата цинка, 3- гидрозоль получен из грубодисперсного порошка оксида цинка, 4 – гидрозоль получен из порошка обедненного оксида цинка

отталкивания частиц, а также привести к дегидратации их поверхностных оболочек и, тем самым, вызвать коагуляцию дисперсной системы.

Устойчивость золя в присутствии электролитов количественно оценивали величиной порога быстрой коагуляции $C_{кр}$. (рисунок 4).

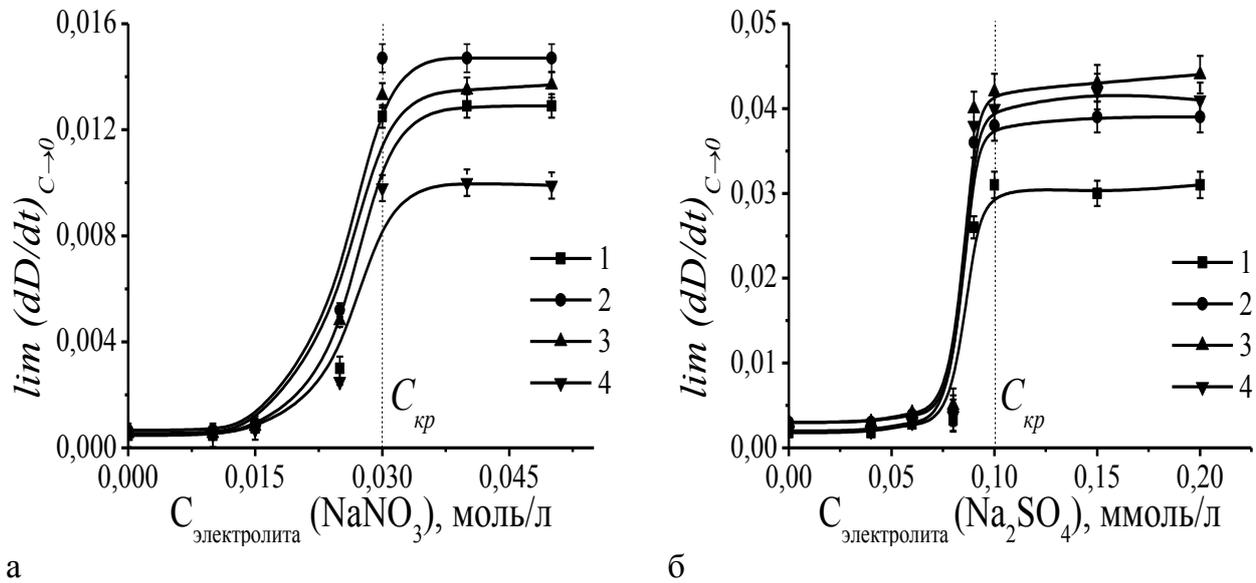


Рис. 4. Зависимость $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{dD}{d\tau}$ от концентрации: а – однозарядного электролита, б – двухзарядного электролита в гидрозолях ZnO, полученных из 1 - нитрата цинка, 2 – ацетата цинка, 3 – грубодисперсного порошка оксида цинка, 4 – грубодисперсного порошка обедненного оксида цинка.

Из данных рисунка 4 видно, что пороговая концентрация для однозарядного электролита составляет 0,03 моль/л, а для двухзарядного равна 0,1 ммоль/л.

Для определения электроповерхностных свойств была измерена электрофоретическая подвижность частиц золь ($U_{эф}$) в зависимости от pH дисперсионной среды (рисунок 5). Согласно рисунку, pH дисперсионной среды исследуемых гидрозолей лежит в области pH, равной 7,2 - 7,4; при движении в кислую область наблюдается снижение $U_{эф}$, которое можно объяснить так:

1) при определенном содержании кислоты происходит увеличение значения ионной силы дисперсионной среды, что приводит к растворению частиц золя;

2) при увеличении содержания кислоты происходят изменения в поверхностном слое частиц, он становится более рыхлым и происходит рассредоточение заряда вглубь поверхностного слоя.

При движении в щелочную область (рис.5) зависимости $U_{эф}$ от pH среды для исследуемых гидрозолей имеют экстремальный характер, и значение подвижности частиц уменьшается. Это можно объяснить тем, что на поверхности частиц происходит специфическая адсорбция ионов OH^- , которая при дальнейшем изменении pH дисперсионной среды может привести к перезарядке поверхности частиц исследуемых гидрозолей. Электролит может оказывать

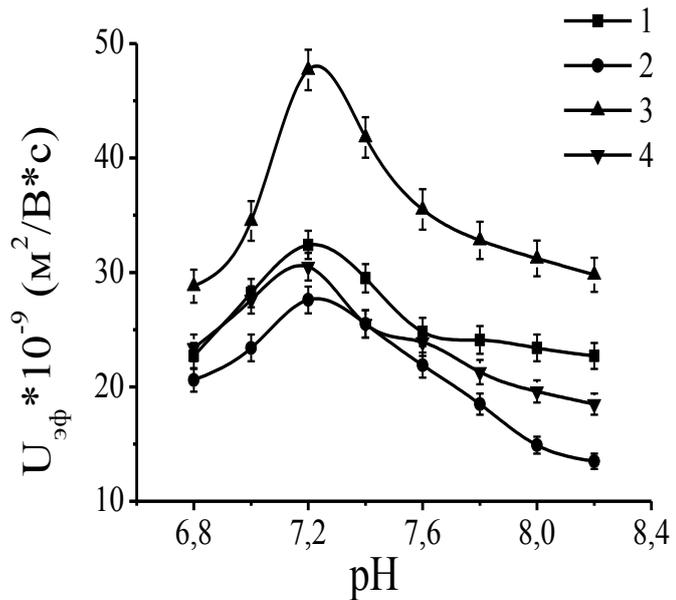


Рис. 5. Зависимость электрофоретической подвижности золей от pH дисперсионной среды полученных из: 1 – нитрата цинка, 2 – ацетата цинка, 3 – грубодисперсного порошка оксида цинка, 4 – грубодисперсного порошка обедненного оксида цинка

влияние на электроповерхностные свойства системы - индифферентный электролит может способствовать уменьшению электрофоретической подвижности и, соответственно, электрокинетического потенциала. Данные об электрофоретической подвижности были обработаны в координатах $\ln U_{эф}$ – корень из ионной силы электролита, в качестве которого использовались растворы нитрата натрия известных концентраций (рисунки 6 и 7).

Экспериментальные точки описываются линейной функцией, что свидетельствует о том, что электролит является индифферентным. Полученные данные свидетельствуют о том, что специфического взаимодействия нитрат-ионов с частицами исследуемых гидрозолей не происходит. Для всех исследуемых гидрозолей с помощью уравнения Гельмгольца-Смолуховского были рассчитаны значения дзета(ζ) - потенциалов в отсутствие электролитов при исходном значении pH дисперсионной среды, которые представлены в таблице 2.

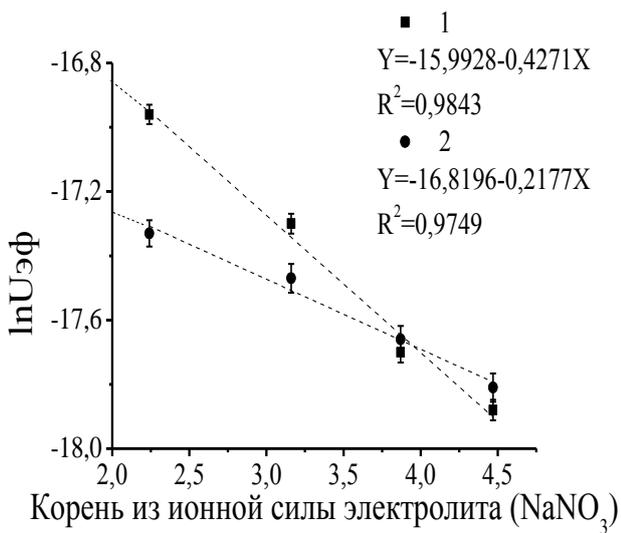


Рис. 6. Зависимость $\ln U_{эф}$ от корня ионной силы в присутствии электролита – NaNO_3 (для золей, полученных из: 1 – нитрата цинка ($C_{золя}=0,30\%$ масс., $\text{pH}=7,2$); 2- ацетата цинка ($C_{золя}=0,22\%$ масс., $\text{pH}=7,2$).

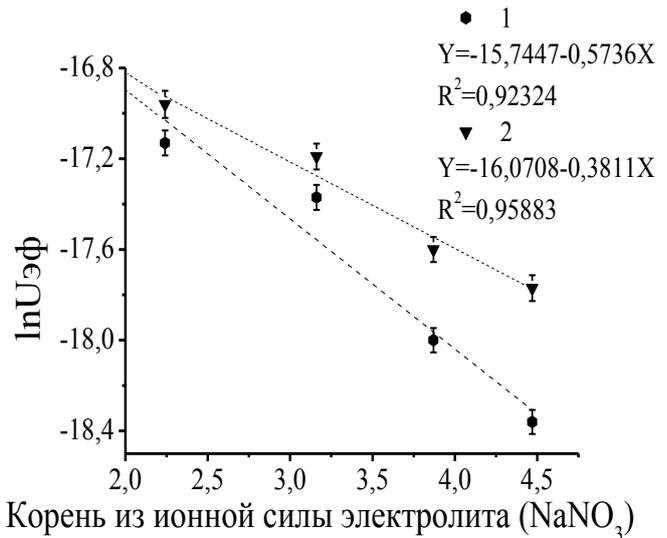


Рис.7. Зависимость $\ln U_{эф}$ от корня ионной силы в присутствии электролита – NaNO_3 (для золей, полученных из: 1 - грубодисперсного оксида ($C_{золя}=0,26\%$ масс., $\text{pH}=7,2$); 4 – обедненного оксида цинка ($C_{золя}=0,33\%$ масс., $\text{pH}=7,2$).

Таблица 2 .

Значения электрокинетического потенциала исследуемых гидрозолей.

Гидрозоль ZnO	Получен из $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Получен из $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Получен из грубодисперсного порошка ZnO	Получен из грубодисперсного порошка обедненного ZnO
ξ -потенциал, мВ	40	33	36	43

Частицы дисперсной фазы гидрозолей заряжены положительно и величина дзета-потенциала не превышает 50 мВ.

Пятая глава посвящена расчетам энергии парного взаимодействия частиц.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем обеспечивается, как правило, несколькими факторами. Оценить вклад каждого из факторов, обеспечивающих стабильность системы, позволяет теория ДЛФО. Расчеты проводились в приближении взаимодействия двух сфер одинакового радиуса для гидрозолей, полученных из нитрата цинка, ацетата цинка и грубодисперсного порошка обедненного оксида цинка, и приближенное взаимодействие двух пластин для гидрозоля, полученного из грубодисперсного порошка, в соответствии с классической теорией ДЛФО (с учетом толь-

ко электростатической и молекулярной составляющих). Суммарные кривые энергии взаимодействия частиц исследуемых гидрозолей представлены на **рисунке 8**. На зависимостях суммарных кривых энергии взаимодействия частиц исследуемых гидрозолей (**рисунк 8а**) имеются потенциальные барьеры: для гидрозолей, полученных из нитрата цинка - $7,5 kT$; из ацетата цинка - $9,5 kT$; и из грубодисперсного порошка обедненного ZnO - $9,6 kT$.

Согласно теории ДЛФО, энергетический барьер, обеспечивающий агрегативную устойчивость дисперсной системы, частицы которой участвуют в броуновском движении, должен быть не менее $10 \div 15 kT$. Отсюда следует, что без введения электролитов данные гидрозоли при любых размерах частиц устойчивы только за счет электростатического фактора устойчивости к агрегации в первом энергетическом минимуме. Так как второй энергетический минимум для систем, полученных из нитрата цинка и ацетата цинка отсутствует, то частицы ZnO не могут агрегировать и на дальних расстояниях.

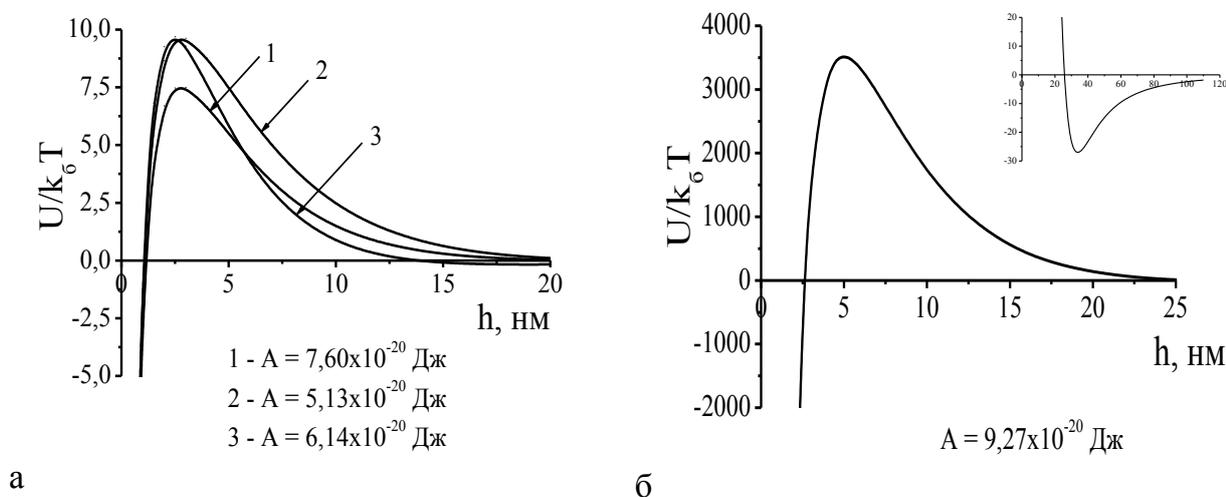


Рис. 8. - Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц ($U/k_6 T$), рассчитанные при значении сложной константы Гамакера (A),

а) определённые по уравнению для сферических частиц для гидрозолей полученных : 1 - из нитрата цинка; 2- из ацетата цинка, 3 – из грубодисперсного порошка обедненного ZnO; б) - из грубодисперсного порошка ZnO, определённой по уравнению для взаимодействия пластин.

На кривой потенциальной энергии парного взаимодействия для частиц, полученных из обедненного оксида цинка, присутствует вторичный минимум глубиной около $0,6 k_B T$. Это говорит о том, что для данного гидрозоля возможна коагуляция частиц через прослойку дисперсионной среды. Поскольку на кривых значения энер-

гетического барьера менее $10 k_B T$, можно говорить, что данная система не будет полностью устойчива к необратимой коагуляции. Для гидрозолей ZnO, полученных из грубодисперсного порошка оксида цинка, значение энергетического барьера довольно высокое ($\approx 4000 k_B T$) (рисунок 8б) и на кривой присутствует энергетический минимум около $25 k_B T$. Следовательно, в системе не происходит коагуляция в первичном минимуме, однако будут образовываться агрегаты, в которых частицы разделены прослойкой дисперсионной среды.

В шестой главе рассматривается выбор базовых компонентов для косметической композиции на основе гидрозоля оксида цинка. С этой целью была подобрана модельная система, которая представляла собой прямую эмульсию, дисперсной фазой которой являлось полярное масло - Myritol 312, стабилизированное смесью поверхностно-активных веществ [Emulgin SG - анионного (АПАВ) и Plantacare 818 UP - неионогенного (НПАВ)]. Для достижения необходимой вязкости и формирования структуры, соответствующей стандартному косметическому крему, в композицию вводили цетеариловый спирт Lanette O.

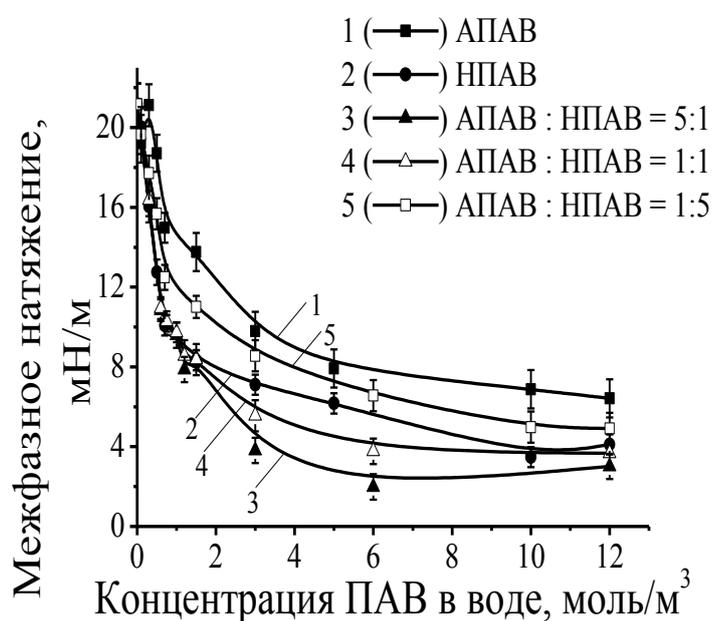


Рис.9. Зависимость межфазного натяжения от концентрации ПАВ в воде.

избытка АПАВ по отношению к НПАВ (кривая 3, соотношение АПАВ/НПАВ = 5:1). По-видимому, избыток АПАВ создает на поверхности капель масла двойной электрический слой (ДЭС), играющий дополнительную роль (помимо адсорбционно-сольватного фактора) в стабилизации эмульсии. При данном соотношении 5:1 такой

Подбор ПАВ-стабилизаторов базировался на предположении учета явления синергизма, которое часто проявляется в смесях и хорошо заметно на изотермах межфазного натяжения; изотерма смешанного стабилизатора располагается ниже, чем изотермы индивидуальных соединений (рисунок 9).

Максимальный синергетический эффект (рис.9) проявляется в случае пятикратного

стабилизатор позволяет получать стабильные эмульсии с содержанием масляной фазы до 6-10 % масс. Наличие в системе структурообразователя позволяет повысить устойчивость системы и варьировать ее вязкость. В качестве структурообразователя был использован цетеариловый спирт с концентрацией 3 % масс. Цетеариловый спирт обеспечивает псевдопластическое поведение эмульсии в целом, т.к. без него вязкость практически не зависит от напряжения сдвига, т.е. композиции можно считать ньютоновскими, неструктурированными системами.

После выбора компонентов и определения оптимального соотношения ПАВ была приготовлена композиция на основе гидрозоля оксида цинка, полученного из нитрата цинка. Базовая рецептура косметической композиции представлена в **таблице 3**.

Интересно отметить, что вязкость композиции существенно зависит от концентрации анионного ПАВ - Emulgin SG. По-

видимому, происходит взаимодействие положительно заряженных частиц золя с анионными группами молекулы ПАВ вплоть до перезарядки поверхности частиц, что иллюстрирует **рисунок 10**.

Типичная реологическая кривая базовой композиции, содержащей оксид цинка, представляет собой псевдопластическую систему с четко выраженным пределом текучести (**рисунок 11**).

Таблица 3.		
Базовая рецептура косметической композиции, содержащей оксид цинка		
Фаза	Наименование	Массовая доля, %
1	Золь оксида цинка + вода	До 100 %
	Emulgin SG	0,46
	Plantacare 818 UP	0,15
2	Lanette O	3
	Myritol 312	6

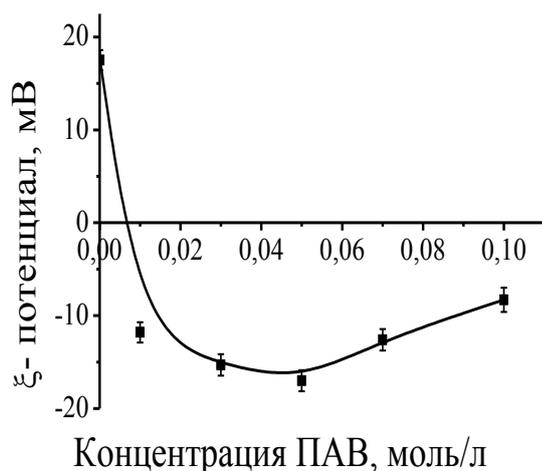


Рис. 10. Зависимость величины дзета-потенциала от концентрации ПАВ.

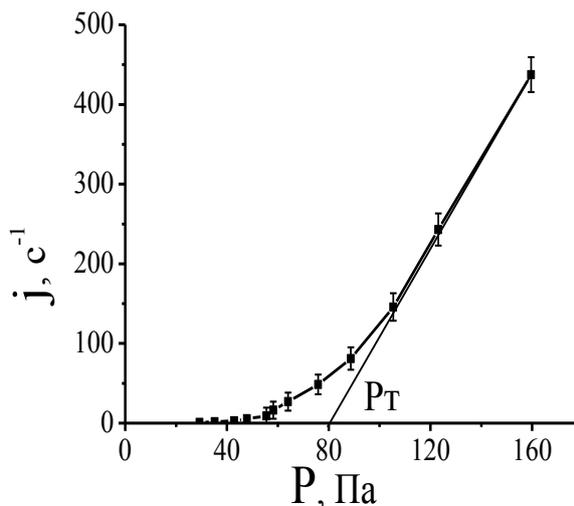


Рис. 11. Кривая течения эмульсионной композиции на основе гидрозоля оксида цинка.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза гидрозолей оксида цинка гидролизом органических и неорганических солей, а также из грубодисперсных порошков оксида цинка. Установлено, что наиболее концентрированные (0,5-1,0% масс) и агрегативно устойчивые золи могут быть получены из нитрата цинка.
2. Определены фазовый состав, размер и форма частиц всех синтезированных зольей. Показано, что независимо от способа синтеза частицы всех зольей представляют собой оксид цинка с гексагональной структурой типа вюрцит, пространственная группа $R6_3/mc$ без каких-либо посторонних примесей. Форма частиц меняется от клиновидной до веретеноподобной.
3. Определены области агрегативной устойчивости зольей и показано, что все исследуемые золи устойчивы в практически нейтральной среде (рН дисперсионной среды = 7,2-7,4). Электрофоретическими исследованиями установлено, что частицы зольей заряжены положительно, а величина ζ -потенциала не превышает 50 мВ. Обнаружено, что в присутствии нитра-

та и сульфата натрия золи коагулируют, пороги коагуляции для NO_3^- и SO_4^{2-} составляют 0,03 моль/л и 0,1 ммоль/л, соответственно.

4. На основании данных о коллоидно-химических свойствах гидрозолей установлено, что в отсутствие электролитов агрегативная устойчивость в первом энергетическом минимуме обеспечивается, в основном, электростатическим фактором устойчивости. Данное предположение подтверждено расчетом кривых парного взаимодействия на основании обобщенной теории ДЛФО.
5. На основании синтезированных золей получена базовая косметическая прямая эмульсия, стабилизированная смесью анионного и неионного ПАВ. Установлено, что при соотношении указанных ПАВ 5:1 в системе наблюдается явление синергизма, а в избытке анионного ПАВ происходит перезарядка поверхности частиц золя.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Кузовкова А.А., Большаков А.П., Калмыков А.Г., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В., Хорошилов А.В. Влияние условий синтеза на свойства гидрозоля оксида цинка // Химическая технология. 2012. №5. С. 268 – 271.
2. Кузовкова А.А., Калмыков А.Г., Сигал К.Ю., Чудинова Н.Н., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В. Композиции различного назначения на основе гидрозолей оксида цинка и металлического серебра // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. № 2. Т.4. С. 40 – 47.
3. Кузовкова А.А., Махова Н.И., Ильюшенко Е.В., Жилина О.В., Киенская К.И. Учет некоторых коллоидно-химических закономерностей при разработке рецептуры косметической эмульсии // Научные ведомости БелГУ. Естественные науки. 2013. №3(146). Вып. 22. С.146 - 150.
4. Кузовкова А.А., Калмыков А.Г., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Получение высокодисперсного оксида цинка // Первая научно-практическая конференция «Технология и анализ косметических средств и фармацевтических препаратов» Москва, 2011.- С.23.

5. Кузовкова А.А., Большаков А.П., Калмыков А.Г., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Получение и некоторые свойства водных дисперсий наночастиц оксида цинка // Всеукраинская международная конференция посвященная 25 - летию Института химии поверхности им. О.О. Чуйка НАН Украины «Актуальные проблемы химии и физики поверхности». Киев, 2011.- С.168.
6. Кузовкова А.А., Большаков А.П., Отюская Д.С., Калмыков А.Г., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Получение водных дисперсий наночастиц оксида цинка // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 Т. Т.2: тез. Докл. – Волгоград,: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С.388
7. Кузовкова А.А., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства гидрозолей ZnO // Международная конференция по химической технологии ХТ'12. Москва, 2012. Т.2. - С.97.
8. Кузовкова А.А., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Получение наночастиц оксида цинка и возможности их применения // Международная научно-практическая конференция Фармацевтические и медицинские биотехнологии. (Проводится в рамках Московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития»). Москва, 2012. – С.240.
9. Калмыков А.Г., Кузовкова А.А., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. О роли адагуляции при формировании покрытий на основе ZnO золь-гель методом // XXII Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Тез. докл. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2012. – С. 50-53.
10. Кузовкова А.А., Новикова В.С., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Синтез гидрозоля оксида цинка из ацетата цинка // XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии 2012». Тула, 2012. – С.324.
11. Кузовкова А.А., Новикова В.С., Киенская К.И., Яровая О.В., Авраменко Г.В., Хорошилов А.В. Получение золь-гелей ZnO из водонерастворимых соединений цинка // III-я Всероссийская молодежная конференция с элементами научной

- школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2012. – С.357
12. Чудинова Н.Н., Кузовкова А.А., Сигал К.Ю., Киенская К.И. Антибактериальные косметические композиции, содержащие наночастицы металлического серебра и оксида цинка // III-я Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2012. – с 615.
 13. Кузовкова А.А., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Отработка методики синтеза гидрозолей из крупнодисперсного оксида цинка // Научно-практическая конференция «Новые химико-фармацевтические технологии». Москва, 2012. – С.182.
 14. Калмыков А.Г., Кузовкова А.А., Большаков А.П., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. Получение смешанных золь CuO-ZnO для применения в биотехнологии // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель-2012». Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем. Программа и тезисы конференции. – Киев: ИХП им. А.А. Чуйко, 2012. – С. 89.