

4. Гальбрайт Л. С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Сорос. образоват. журн. – 2001. – 7, № 1. – С. 51–56.
5. Захарова И. Я., Косенко Л. В. Методы изучения микробных полисахаридов. – Киев: Наук. думка, 1982. – 51 с.
6. Pokrovskiy V. A., Galagan N. P., Kulik T. V. Non-isothermal decomposition of biomolecules studied by means of temperature-programmed desorption mass spectrometry // Chemistry, physics and technology of surfaces / Ed. A. A. Chuiko – Inst. Surf. chem., Kiev, 2001. – 4–6. – P. 332–347.
7. Kulik T. V., Galagan N. P., Khrapak V. V., Pokrovskiy V. A. TPD MS studies on adsorption immobilization of phenothiazine antidotes // Ibid. – 2002. – 7. – P. 46–56.
8. Кулик Т. В. Мас-спектрометрія вуглеводних фрагментів – термінальних груп рецепторних молекул в адсорбованому на поверхні високодисперсного кремнезему та конденсованому станах // Дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2000. – 135 с.
9. Кулик Т. В., Паляниця Б. Б., Галаган Н. П. Молекулярна самоорганізація в системах нанорозмірні частинки – вуглеводи // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – 1, вип. 2. – С. 681–690.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшло до редакції 24.07.2006

УДК 539.211:546.284-31

© 2007

Л. С. Семко, П. П. Горбик, Л. П. Сторожук, І. В. Дубровін,
академік НАН України **О. О. Чуйко**, О. І. Оранська, О. І. Скрипка

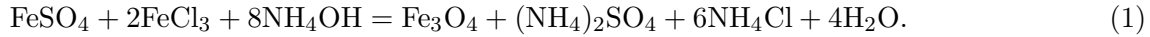
Синтез та властивості нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого оксидом кремнію

The technique of obtaining the nanocomposites on the basis of magnetite modified by silica is worked out. Tetraethoxysilan was used as a modifying agent. The structure of the obtained composites is investigated by the methods of electronic microscopy, X-ray analysis, and IR-Fourier spectroscopy. The magnetic properties of these nanocomposites are investigated with the help of a vibration magnetometer.

Магнітні матеріали на основі заліза та його оксидів використовують для одержання виробів для радіотехніки, електроніки, лазерної техніки, медицини [1–10]. Як центральну частину (ядро) частинки порошків при створенні магнітокерованих лікарських засобів застосовують магнітну основу, поверхню якої у більшості випадків покривають полімерами, оксидом кремнію або оксидами металів [6–10]. Так, у [10] описано адсорбенти для очистки крові від вірусів, де як магнітну основу використовують часточки заліза (розміром кілька мікрон), покритих діоксидом кремнію (SiO₂) та титану (TiO₂). На поверхні цих часточок адсорбовано лікарські препарати. Однак ці та інші матеріали на основі магнітних металевих частинок мають низьку питому поверхню у порівнянні з немагнітними адсорбентами [10]. На нашу думку, питому поверхню таких матеріалів можна значно збільшити за рахунок застосування магнітного компонента — нанокристалічного магнетиту. Відомо, що питома поверхня такого магнетиту може досягати 200 м²/г [6, 7]. Проте процеси модифікування поверхні магнетиту SiO₂ вивчені недостатньо. Немає ясності стосовно структури та будови поверхневого шару таких наноматеріалів, не з'ясовано вплив вмісту модифікатора на магнітні та інші властивості нанокompозитів типу Fe₃O₄/SiO₂.

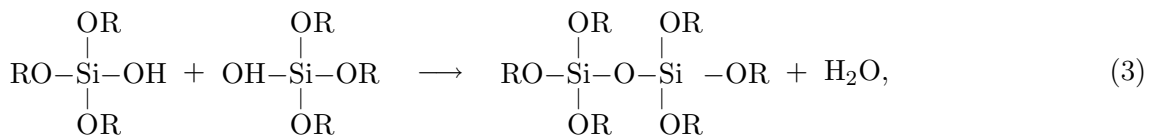
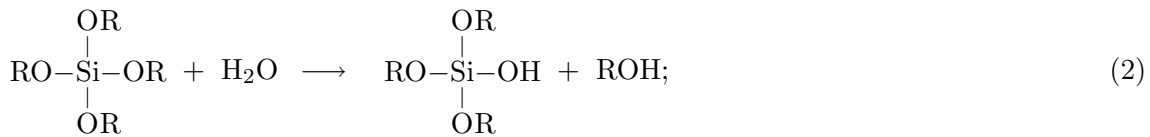
Мета роботи — одержати нанокompозити на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію, дослідити особливості їх структури та властивості.

Для модифікування поверхні магнетиту як модифікуючий агент вибрано тетраетокси-силан (ТЕОС). Саме цей компонент при перетворенні мав дати покриття з SiO_2 без зайвих домішок. Методика синтезу нанокompозитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію, містить кілька стадій. На першій стадії одержували вихідний нанокристалічний магнетит за реакцією співосадження розчинів солей двох- і тривалентного заліза (FeSO_4 та FeCl_3) у лужному середовищі:



Суміш солей додавали до водного розчину аміаку концентрацією 25%, ретельно перемішували протягом 15 хв при температурі 35–40 °С та рН 9–10. У результаті отримували золь магнетиту, який осаджували в магнітному полі. Осад магнетиту багаторазово промивали дистильованою водою і очищували в магнітному полі від побічних продуктів синтезу. Далі проводили сушіння одержаного осаду при 80 °С у сушильній шафі до постійної маси. На наступній стадії нанокompозити синтезували на основі магнетиту, модифікованого SiO_2 . Методика їх синтезу ґрунтується на використанні процесів гідролізу ТЕОС, змішуванні в ультразвуковому диспергаторі продуктів гідролізу з магнетитом, поліконденсації продуктів гідролізу на поверхні магнетиту і термообробки до 400–450 °С в атмосфері аргону. Запропонована термообробка необхідна для здійснення процесів полімеризації ТЕОС, видалення побічних продуктів синтезу, а також для подальшого процесу руйнування покриття полімеру до $(\text{SiO}_2)_x$, де $x < 7$ [9]. Крім того, термообробка в атмосфері аргону запобігає окисненню магнетиту при $t > 400$ °С.

В основі перетворень ТЕОС на поверхні магнетиту лежить реакція гідролізу ТЕОС та подальшої конденсації продуктів гідролізу [12, 13]. Структура кінцевих продуктів полімеризації значною мірою залежить від умов проведення синтезу: температури, рН середовища, умов перемішування, наявності каталізаторів тощо [12, 13]. На початковій стадії гідролізу найбільш ймовірний перебіг таких процесів:



де $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.

Після утворення димеру (3) процеси гідролізу та полімеризації (поліконденсації) продуктів гідролізу продовжуються.

За умов розробленої нами методики для розрахунку кількості продуктів реакції весь процес гідролізу і поліконденсації, руйнування полімеру можна умовно виразити двома рівняннями:



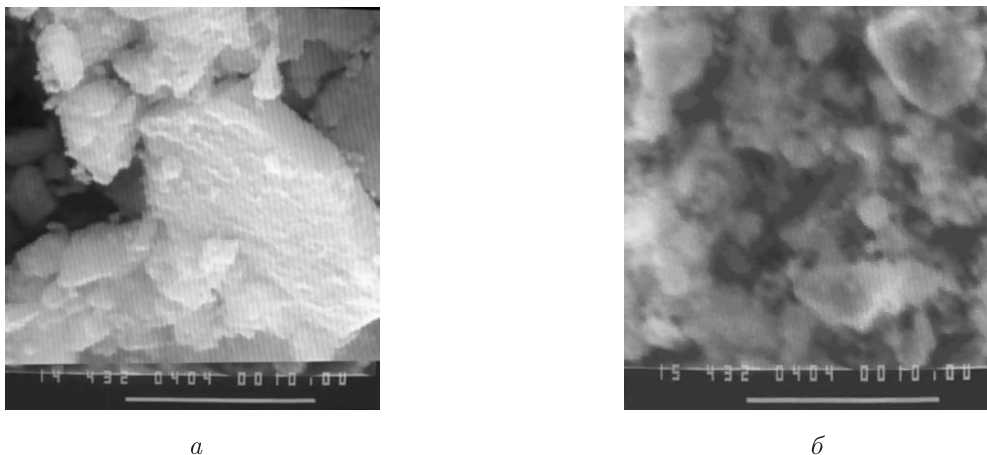


Рис. 1. Мікрофотографії порошоків немодифікованого магнетиту (а) та нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого 0,2 г SiO₂ на поверхні 1 г магнетиту (б)

Як видно з рівнянь (4) і (5), для проведення повного процесу гідролізу і конденсації продуктів гідролізу потрібно використати мінімум 4 моля води на 1 моль ТЕОС. Відомо [12], що у разі використання мінімальної кількості води в слаболужному середовищі реакція відбувається з утворенням лінійних продуктів гідролізу. Тому, для утворення розгалуженої просторової сітки полімеру на поверхні магнетиту ми брали надлишок води (більш, ніж за рівняннями (4)).

Для вивчення властивостей одержаних нанокompatитів застосовували такі методики. Дослідження морфології порошоків магнетиту та нанокompatитів проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа JEOS JSM -35 (Японія) за умови збільшення до 5000 та вакууму $5 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. Зразки фіксували в утримувачі за допомогою срібної пасти. Для вивчення структури нанокompatитів використовували рентгеноструктурний аналіз. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з геометрією зйомки по Бреггу-Брентано у випроміненні $\text{CuK}\alpha$ -лінії анода та Ni фільтром у відбитих променях. При цьому вводили такі позначення I — інтенсивність, с^{-1} ; 2θ — значення кута відбитого променя, кут. град.

Для дослідження магнітних властивостей порошоків магнетиту і нанокompatитів на його основі використовували вібраційний магнітометр (частота коливання мембрани 70 Гц). Дослідження проведено в сталих магнітних полях напруженістю до 150 кА/м. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень питомої намагніченості (σ_i) від напруженості магнітного поля (петлі гістерезису). Використовуючи ці залежності, визначали такі магнітні характеристики порошоків магнетиту та нанокompatитів: значення граничної питомої намагніченості при насиченні (σ_s), залишкової питомої намагніченості (σ_r), коерцитивної сили H_c .

Для оцінки перетворень, що відбуваються на поверхні магнетиту застосовували метод ІЧ Фур'є-спектроскопії з нагромадженням. Спектри записували на спектрометрі "Perkin Elmer" (модель 1720X) у діапазоні 400–4000 см^{-1} . Питому поверхню визначали за тепловою десорбцією аргону.

Одержані експериментальні дані наведено на рис. 1–4. Як видно з мікрофотографій (рис. 1), модифікування поверхні магнетиту приводить до зміни структури порошоків. На нашу думку, модифіковані порошки складаються з частинок менших розмірів, ніж від-

в рідкій фазі і вказує на наявність водневих зв'язків [6, 14]. СП при 1655 см^{-1} зумовлена деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованої на поверхні магнетиту. Поява СП 1442 см^{-1} , на нашу думку, не характерна для магнетиту і вказує на наявність адсорбованих іонів NH_4^+ , що утворилися при реакції аміаку із залишковою водою на поверхні [14]. Нами встановлено, що інтенсивність цієї смуги значно зменшується після термообробки магнетиту до $380\text{ }^\circ\text{C}$.

Після модифікування поверхні магнетиту SiO_2 модифікуючим агентом ТЕОС відбуваються значні зміни в спектрах відбиття нанокompatитів (див. рис. 2). Так, при вмісті SiO_2 $0,1\text{ г/1 г}$ магнетиту спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання при 1121 та 1043 см^{-1} , що відповідають деформаційним коливанням $\text{Fe}-\text{OH}$; СП 976 см^{-1} зникає, а СП 895 см^{-1} зменшується в бік більш низьких частот на 25 см^{-1} . Ці дані свідчать про те, що OH -групи продуктів гідролізу ТЕОС (олігомерів) взаємодіють з поверхнею магнетиту, меншою мірою, з утворенням водневих зв'язків.

При збільшенні вмісту SiO_2 до $0,2\text{ г/1 г}$ магнетиту ІЧ-спектри істотно змінюються в порівнянні із спектром немодифікованого магнетиту та магнетиту, покритого $0,1\text{ г SiO}_2$. Так, СП $895, 1047, 1121\text{ см}^{-1}$, що пов'язані з коливаннями $\text{Fe}-\text{OH}$, зникають. Замість цих смуг з'являються інші: $980, 1079\text{ см}^{-1}$ та відбувається суцільне поглинання від 1079 до 1217 см^{-1} . З літератури відомо, що СП $1070, 798, 465\text{ см}^{-1}$ характерні для каркасних коливань та зв'язків $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ у кремнеземі, 960 см^{-1} — валентні коливання зв'язків $\text{Si}-\text{O}$ у групі $\text{Si}-\text{OX}$ (X — у більшості випадків H або Me) [13, 14]. Отже, смуги поглинання $980, 1079, 789\text{ см}^{-1}$ належать коливанням в поверхневих шарах SiO_2 , що суцільно покривають магнетит. Можна припустити, що суцільна смуга поглинання $1052-1108\text{ см}^{-1}$ обумовлена утворенням SiO_2 на поверхні магнетиту, а $1180-1217\text{ см}^{-1}$ відповідає хемосорбованим сполукам на його поверхні або хімічним зв'язкам між поверхнею магнетиту та SiO_2 . Хоча для остаточних висновків стосовно СП розглянутих нанокompatитів потрібні додаткові дослідження, проте можна стверджувати про ідентифікацію фази SiO_2 на поверхні магнетиту та високу ймовірність утворення зв'язків типу $\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$.

Крім вищезгаданих результатів, нами проведено порівняння термічної стійкості зразків немодифікованого магнетиту та нанокompatитів на основі магнетиту, покритого SiO_2 . Для цього використовували дані рентгенофазового аналізу і випробування магнітних характеристик одержаних порошків. Аналіз даних рентгенофазового аналізу показав, що при $400-470\text{ }^\circ\text{C}$ навіть в атмосфері аргону відбувається розклад магнетиту і утворення немагнітної фракції $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9].

На відміну від немодифікованого магнетиту в порошках нанокompatитів, що містять SiO_2 в кількості $0,2-0,5$ грамів на поверхні 1 грама магнетиту та витриманих при $400-500\text{ }^\circ\text{C}$, фракція $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не спостерігалася (див. рис. 3). Так, на дифрактограмах вихідного нетермообробленого магнетиту (крива 1), та магнетиту, термообробленого за умови $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$ і модифікованого SiO_2 у кількості $(0,2-0,5)\text{ г/1 г}$ магнетиту (криві 3-5), спостерігаються піки (при $2\theta = 30,1, 35,6, 44,0, 53,3, 57,4, 62,8$ кут. град з міжплощинними відстанями $2,96, 2,52, 2,05, 1,71, 1,60, 1,47\text{ \AA}$), що відповідають кристалічній фазі магнетиту Fe_3O_4 (JCPDS № 19-629) з кубічною сингонією. Середній розмір кристалітів магнетиту, визначений за формулою Шерера, становить приблизно $10-15\text{ нм}$. Це дозволяє зробити припущення, що для вищезгаданих зразків покриття модифікатора є суцільним. За умови мінімального вмісту модифікатора ($0,1\text{ г}$) на дифрактограмі з'являється слабкий пік (при $2\theta = 33,1$ кут. град із міжплощинною відстанню $2,7\text{ \AA}$), який відповідає фазі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 33-664). Розрахунки показали, що мінімальна товщина шару, який покриває суцільно частинки магнети-

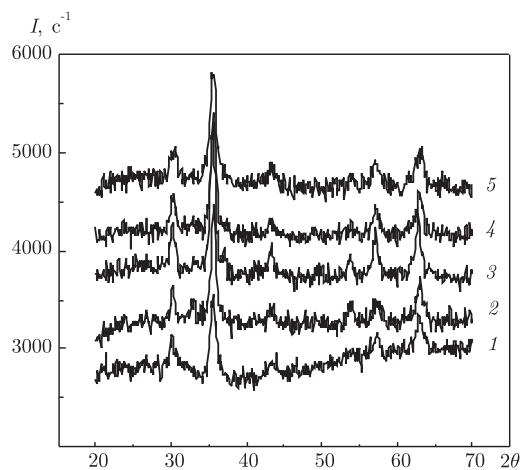


Рис. 3. Дифрактограми зразків вихідного магнетиту без термообробки (1) та нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого SiO_2 з його вмістом, 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5) на 1 г магнетиту, витриманих при 400°C

ту, забезпечується модифікуванням SiO_2 (0,15–0,18) г/1 г магнетиту, тобто 1,5–1,8 мг/1 м² магнетиту.

На основі одержаних даних встановлено, що оптимальний температурний режим термообробки одержаних нанокompatитів не повинен перевищувати $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Дійсно, їх витримка в атмосфері аргону 2 год при $400\text{--}450^\circ\text{C}$ не приводить до окиснення магнетиту в нанокompatитах, покритих SiO_2 . Проте нагрівання цих нанокompatитів вище 400°C приводить до необоротного дегідроксилювання покриття SiO_2 , що небажано для адсорбентів [14].

Розглянемо магнітні властивості одержаного нанокристалічного магнетиту та нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ на його основі. Магнітні характеристики одержаних матеріалів наведено на рис. 4. Як видно з одержаних даних, для всіх зразків характерна наявність дуже вузьких петель гістерезису, що свідчить про низькі втрати енергії при перемагнічуванні зразків. Раніше [2, 6–9] було показано, що наявність немагнітного покриття на поверхні магнетиту сприяє зниженню магнітних характеристик нанокompatитів у порівнянні з немодифікованим магнетитом. У даній роботі спостерігається аналогічна тенденція. З рис. 4 видно, що зростання маси покриття від 0 до 0,3 грамів на 1 грам поверхні магнетиту приводить до зменшення питомої намагніченості (σ_s) від 5,58 до 4,84 мкТл · м³/кг, σ_r від 0,13 до 0,11 мкТл · м³/кг, H_c до 0,49 кА/м. Збільшення маси покриття від 0,3 до 0,5 грамів на 1 грам магнетиту призводить до подальшого зменшення σ_s до 4,59 мкТл · м³/кг та σ_r до 0,057 мкТл · м³/кг, H_c до 0,28 кА/м. Слід зазначити, що на магнітні характеристики нанокompatитів істотно впливають не тільки маса немагнітного покриття, але умови диспергування та процеси термообробки.

Таким чином, при використанні ТЕОС, як модифікуючого агента, нами розроблено методику одержання нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого SiO_2 . Показано, що маса шару покриття SiO_2 (1,5–1,8) мг/1 м² поверхні магнетиту підвищує термічну стабільність нанокompatитів у порівнянні з немодифікованим магнетитом. Встановлено, що магнітні характеристики нанокompatитів з поверхневим шаром (1,5–1,8) мг/1 м² близькі до характеристик вихідного нанокристалічного магнетиту.

Отримані матеріали у вигляді порошків планується в подальшому використати в якості основи для нанесення лікарських препаратів, як біoadсорбенти для очистки крові від віру-

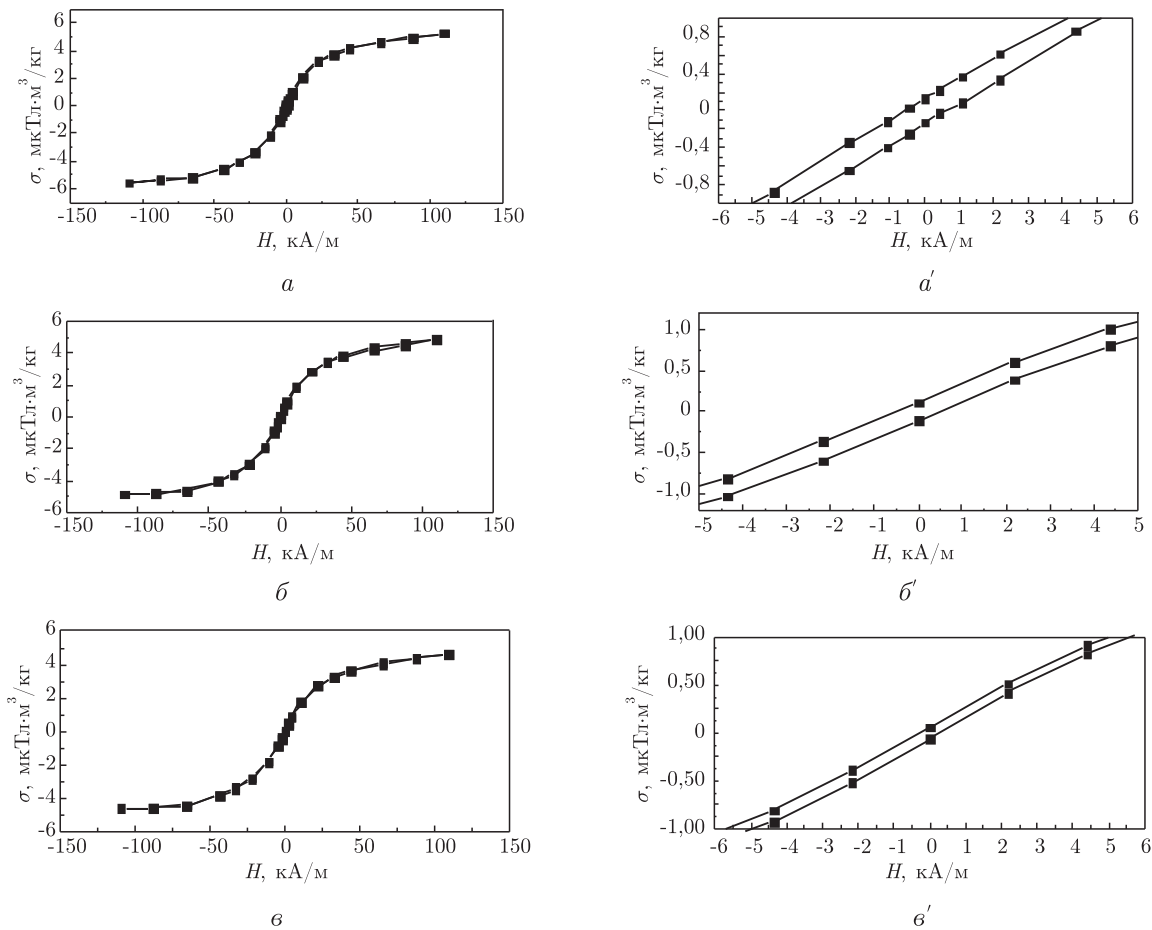


Рис. 4. Залежність питомої намагніченості σ від напруженості магнітного поля (петлі гістерезису) для зразків вихідного магнетиту (*a*) та нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом кремнію (*б, в*). Вміст SiO_2 на поверхні 1 г магнетиту, г: *б* – 0,3; *в* – 0,5. (*a'... в'* – Фрагмент відповідного рисунка *a... в* для визначення значень коерцитивної сили H_c та залишкової намагніченості σ_r .)

сів і як модельні зразки для гіпертермії (нагрівання при перемагнічуванні) при лікуванні пухлин. Нанокompatити можуть бути застосовані для сепарації клітин, діагностиці, а також для виготовлення магнітних однорідних матеріалів технічного призначення.

1. *Нанотехнология* в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под. ред. М. К. Рокко, Р. С. Уильямса: Пер. с англ. – Москва: Мир, 2002. – 292 с.
2. *Помогайло А. Д., Розенберг С. С., Уфленд И. К.* Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
3. *Рымарчук В. И., Маленков А. Г., Радкевич Л. А., Сабодаш В. М.* Физические основы применения ферромагнетиков, введенных в организм // *Биофизика*. – 1990. – **35**, вып. 1. – С. 145–154.
4. *Оборотова Н. А.* Направленная доставка противоопухолевых препаратов // *Антибиотики и химиотерапия*. – 1991. – **36**, № 10. – С. 47–50.
5. *Grüttner C., Teller J., Schütt W., Westphal F. et al.* Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application. *Scientific and Chemical Applications of Magnetic Carriers*. – New York: Plenum Press, 1997. – P. 53–67.
6. *Петрановська А. Л., Федоренко О. М., Горбик П. П. та ін.* Розробка та властивості магніточутливих нанокompatитів для спрямованого транспорту лікарських засобів // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2005. – **3**, вип. 3. – С. 812–823.

7. Семко Л. С., Горбик П. П., Сторожук Л. П. и др. Синтез и свойства нанокмозитов на основе магнетита и полимеров // Тез. докл. Междунар. конф. "Современное материаловедение: достижения и проблемы". – MMS – 2005. – Киев, сент., 2005. – Киев: Ин-т химии поверхности, 2005. – Т. 2. – С. 693–694.
8. Semko L. S., Gorbik P. P., Storozhuk L. P., Dubrovin I. V., Chuiko A. A. Magnet controllable magnetite-dextran nanoparticles // Abstracts of Inter. Conf. "Functional Materials". – ICFM – 2005. – Ukraine, Crimea, Partenit, 2005. – P. 273 (DR – 9/4).
9. Semko L. S., Gorbik P. P., Storozhuk L. P., Dubrovin I. V. et al. Nanocomposites based on the magnetite modified by silica // NATO advanced research workshop "Pure and applied surface chemistry and nanomaterials for human life and environmental protection". – Inter. conf. "Nanomaterials in chemistry, biology and medicine". – Sept. 14–17, 2005. – Kyiv. – Киев, 2005. – P. 120.
10. Латкин А. Т. Иммуномагнитная сепарация с последующей АТФ-метрией в экспрессиндикации шигелл Зонне: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. – Москва, 2005. – 25 с.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 505 с.
12. Brinker C. I., Scherer C. W. Sol-Gel Science. – New York: Acad. Pres. Inc. – 1990. – 908 p.
13. Коваленко А. С. Гринь С. В., Ильин В. Г. Особенности темплатного синтеза мезопористых материалов на основе титано-кремниевых эфиров // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – 40, № 1. – С. 46–51.
14. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1969. – 514 с.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшло до редакції 24.02.2006

УДК 678.675'126:746.523

© 2007

**О. В. Суберляк, В. Є. Левицький, Р. Собчак, Ю. Кошкуль,
А. Гнатовскі, А. Б. Тарнавський**

Морфологія сумішей поліамід — полівінілпіролідон

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчено)

The morphology of the polyamide-polyvinylpyrrolidone blends is investigated.

Останнім часом інтенсивно розвиваються методи модифікації відомих полімерів з метою створення матеріалів з необхідними властивостями. Одним з найпростіших методів модифікації промислових термопластів є утворення сумішей на їх основі, оскільки при цьому достатньо технологічно просто можна отримати нові матеріали з цікавими, зокрема з дуже специфічними властивостями. Одержання полімерних однорідних сумішей з бажаними технологічними та експлуатаційними властивостями залежить від структурних особливостей їх будови, які, в свою чергу, визначаються природою компонентів, умовами змішування та подібністю термодинамічних, реологічних і фізико-механічних властивостей вихідних полімерів. У зв'язку з цим представляють інтерес дослідження, які спрямовані на встановлення морфології полімерів при їх змішуванні у в'язкоплинному стані з метою цілеспрямованого регулювання структури та властивостей суміші. До таких досліджень, у першу чергу, слід віднести рентгенографічний аналіз та дифракційну сканувальну калориметрію (ДСК).

У даній роботі для суміщення з полікапроамідом (ПА-6) був вибраний полівінілпіролідон (ПВП). Вибір цього полімеру зумовлений, з одного боку, спорідненістю функційних груп