

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 47.63.mh, 47.65.Cb, 75.50.Mm, 75.75.-c, 81.07.-b, 81.20.Fw, 83.60.Np, 87.85.Qr

### Магнетні властивості рідин на основі поліфункціональних нанокомпозитів типу суперпарамагнетне ядро— багаторівнева оболонка

М. В. Абрамов\*, С. П. Туранська\*, П. П. Горбик\*, \*\*

\**Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

\*\**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,  
просп. Перемоги, 37,  
03056 Київ, Україна*

Наведено огляд робіт, присвячених вивченню властивостей і застосуванню нових магнетних рідин, що містять нанокомпозити типу суперпарамагнетне ядро—багаторівнева оболонка та характеризуються функціями медико-біологічних нанороботів. Тематику досліджень спрямовано на створення новітніх медичних тераностичних засобів для адресної доставки та локальної комплексної терапії, в першу чергу, для потреб онкології. Синтезовані магнетні рідини та наведені підходи до їх магнетної діагностики використано при створенні нового вітчизняного онкологічного лікарського засобу «Фероплат», який не має аналогів у світі, являє собою кон'югат наночастинок магнетної рідини з дисплатином, є стандартизованим засобом для підвищення ефективності хеміотерапії та подолання медикаментозної резистентності злоякісних новоутворень, призначений для доста-

---

Corresponding author: Petro Petrovych Gorbyk  
E-mail: phorbyk@ukr.net

\**O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
17 General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine*

\*\**National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute'  
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, Magnetic Properties of Fluids Based on Polyfunctional Nanocomposites of Superparamagnetic Core—Multilevel Shell Type, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 10: 1283–1348 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.10.1283.

вки цитостатика безпосередньо до пухлинної тканини, що забезпечує максимальне надходження його у клітини та сприяє підвищенню терапевтичного ефекту. Одержані результати розвивають фізико-хемічні основи розробки нових типів векторних систем протиракових препаратів на основі магнетних рідин і використано як методу оптимізації, стандартизації та контролю їхніх параметрів у процесі виробництва. Крім того, результати роботи можуть бути корисними в розробках нових магнетокерованих сорбційних матеріалів технічного, технологічного, екологічного та медико-біологічного призначення, медичних тест-систем тощо.

**Ключові слова:** магнетні рідини, наноккомпозити, суперпарамагнетне ядро, багаторівнева оболонка, синтез, діагностика, оптимізація, застосування.

The review of works concerning a study of properties and application of new magnetic fluids containing nanocomposites of 'superparamagnetic core-multilevel shell' type and characterized by functionalities of biomedical nanorobots is presented. The themes of investigations are aimed at creation of novel medical theranostic remedies for targeted delivery and local complex therapy, urgently for oncology needs. The synthesized magnetic fluids and the given approaches for their magnetic diagnostics are used in creation of new native oncologic medical remedy 'Feroplat' that has no analogues in the world, being a conjugate of nanoparticles of magnetic fluid with cisplatin, is the standardized remedy for increase in effectiveness of chemotherapy and overcoming of medicament resistance of malignant neoplasms, prescribed for delivery of cytostatic agent immediately into tumour tissue, which ensures its maximal coming in cells and promotes increase in therapeutic effect. The obtained results develop physicochemical fundamentals for elaboration of the new-type vector systems of antitumorigenesis remedies based on magnetic fluids and are used as the method for optimization, standardization, and control of their parameters in the fabrication process. Besides, results of the work may be useful in development of new magnetocarried sorption materials for technical, technological, ecologic, and biomedical destination, medical test-systems and so on.

**Key words:** magnetic fluids, nanocomposites, superparamagnetic core, multilevel shell, synthesis, diagnostics, optimization, application.

Приведён обзор работ, посвящённых изучению свойств и применению новых магнитных жидкостей, содержащих наноккомпозиты типа суперпарамагнитное ядро-многоуровневая оболочка и обладающих функциями медико-биологических нанороботов. Тематика исследований направлена на создание новейших медицинских тераностических средств для адресной доставки и локальной комплексной терапии, предназначенных, главным образом, для потребностей онкологии. Синтезированные магнитные жидкости и приведённые подходы к их магнитной диагностике использованы при создании нового отечественного онкологического лекарственного средства «Фероплат», который не имеет аналогов в мире, представляет собой конъюгат наночастиц магнитной жидкости с цисплатином, является стандартизированным средством для повышения эффективности химиотерапии и преодоления медикаментозной резистентности

злокачественных новообразований, предназначен для доставки цитостатика непосредственно в опухолевую ткань, что обеспечивает максимальное поступление его в клетки и способствует повышению терапевтического эффекта. Полученные результаты развивают физико-химические основы разработки новых типов векторных систем противоопухолевых препаратов на основе магнитных жидкостей и использованы как метод оптимизации, стандартизации и контроля их параметров в процессе производства. Кроме этого, результаты работы могут быть полезны при разработке новых магнитоуправляемых сорбционных материалов технического, технологического, экологического и медико-биологического назначения, медицинских тест-систем и т.п.

**Ключевые слова:** магнитные жидкости, наноконпозиты, суперпарамагнитное ядро, многоуровневая оболочка, синтез, диагностика, оптимизация, применение.

*(Отримано 5 червня 2018 р.)*

## 1. ВСТУП

Актуальними напрямками сучасних досліджень у галузі фізики металів є розвиток уявлень про природу металічного стану, вивчення електронної структури та властивостей металів і сполук на їх основі, атомарної будови, процесів самоорганізації, структурних перетворень, фазових переходів у металах, металовмісних гетерофазних структурах, наноматеріалах, наноструктурованих системах тощо, в тому числі за екстремальних умов і впливу фізичних полів різної природи [1–3]. У цьому зв'язку значний інтерес дослідників викликають магнетні рідини (МР) широкого функціонального призначення, зокрема, для медико-біологічних застосувань, що містять магнеточутливі однодоменні суперпарамагнетні наночастинки (НЧ) різної хемічної природи (наприклад, заліза, ніклю, кобальту, феритів перехідних металів) [4–8], лікарські препарати терапевтичного чи діагностичного механізму дії, або наноконпозити (НК) на їх основі [9–19].

Магнетні рідини застосовували з початку тридцятих років минулого століття, в основному, для виявлення доменних структур у феромагнетиках. Систематичне вивчення МР було розпочато на початку шістдесятих років минулого століття в зв'язку з технічними та технологічними потребами, зокрема, що виникали при виконанні космічних програм. Крім того, МР знайшли використання в машинобудуванні, електротехніці, хемічній і гірничодобувній промисловостях тощо. Сферу застосування МР у медицині істотно розширили розробки метод адресної доставки лікарських препаратів магнетними носіями та локальної терапії [20], зокрема для гіпертермії [21, 22], магнетної резонансної томографії [23] тощо.

У минулому десятилітті, як альтернативний і перспективний з точки зору практичного використання напрям, пріоритет отримали роботи в галузі створення «наноклінік» [24] — багаторівневих магнеточутливих наноконкомпозитів, яким, згідно з концепцією [5, 13], притаманний комплекс функцій, характерних для медико-біологічних нанороботів: розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; цільової доставки лікарських засобів до клітин- та органів-мішеней, їх депонування; комплексної терапії хеміо-, імуно-, радіо-, гіпертермічними методами та діагностики в режимі реального часу; адсорбції решток клітинного розкладання та їх видалення з організму за допомогою зовнішнього магнетного поля. Зазначимо, що на цей час концепція магнеточутливих наноконкомпозитів із багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями нанороботів отримала експериментальне обґрунтування та підтвердження шляхом хемічного конструювання наноструктур типу ядро-оболонка зі складною будовою, їх комплексного дослідження та всебічної перевірки.

СХЕМА НАНОАРХІТЕКТУРИ БАГАТОРІВНЕВИХ МАГНЕТОЧУТЛИВИХ МЕДИКО-БІОЛОГІЧНИХ НАНОКОМПЗИТІВ З ФУНКЦІЯМИ НАНОРОБОТІВ

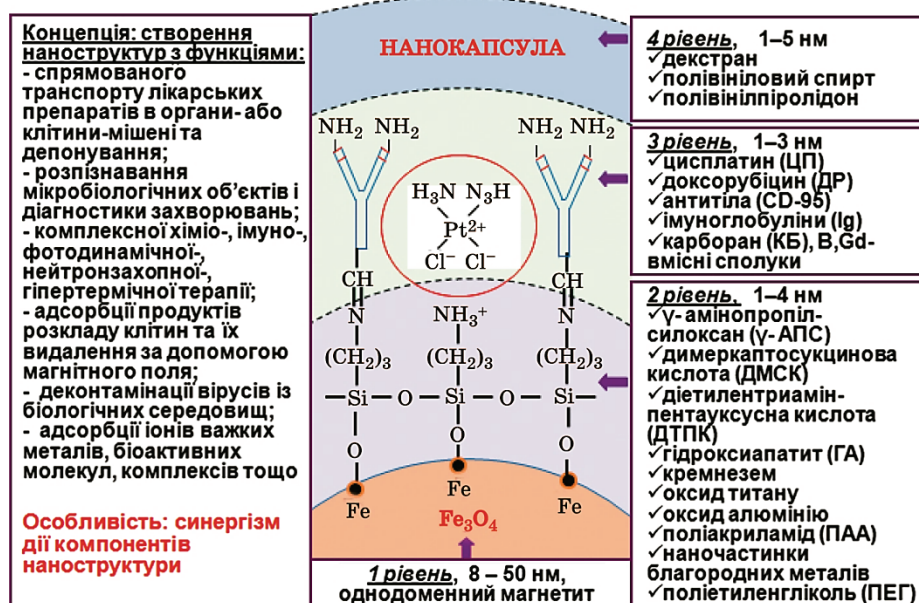


Рис. 1. Схема хемічного конструювання багаторівневої ієрархічної наноархітектури поліфункціональних магнеточутливих НК із властивостями нанороботів.

Fig. 1. Chemical construction scheme of multilevel hierarchical nanoarchitecture of polyfunctional magnetosensitive NC with nanorobot properties.

ки на здатність ефективного виконання всіх зазначених функцій.

Схему хемічного конструювання багаторівневої ієрархічної наноархітектури поліфункціональних магнеточутливих НК із властивостями нанороботів [7, 13, 14, 19], згідно з концепцією, наведено на рис. 1.

Як перший рівень ієрархічної наноструктури, — вихідний матеріал для хемічного конструювання НК, — обрано однодоменний магнетит із розміром частинок у 8–50 нм. Відомо, що магнетит має біогенну природу і задовільно виводиться з організму. У цій схемі він може виконувати функції: магнеточутливого носія лікарських засобів; перетворювача енергії високочастотного магнетного поля зовнішнього джерела на теплову енергію з метою створення гіпертермічних зон; реакційноздатної поверхні, що дає змогу реалізувати подальший дизайн заданої ієрархічної наноархітектури поліфункціонального НК.

Другий ієрархічний рівень наноструктури (1–4 нм) створюється модифікуванням поверхні нанорозмірного носія біосумісним покриттям (поліакриламід, кремнезем, гідроксиапатит тощо) і забезпечує його стабілізацію та хемічну функціоналізацію. Шар модифікатора зберігає високу питому поверхню наночастинки й утримує на поверхні необхідні хемічні функціональні групи, наприклад гідроксильні, карбоксильні, тіольні, аміногрупи та ін.

Біофункціоналізація НК відбувається на третьому рівні (1–3 нм) шляхом іммобілізації хеміо- (цисплатин, доксорубіцин, гем-цитабін), імуно- (антитіла), радіотерапевтичних (бор- та гадоліній-місні нейтронозахопні агенти), діагностичних ( $T_1$ -,  $T_2$ -контрастні агенти, наночастинки шляхетних металів) препаратів, а також сенсорів, що розпізнають специфічні мікробіологічні об'єкти. Слід зазначити, що, наприклад, наночастинки шляхетних металів через наявність плазмонного резонансу можуть виконувати функції як сенсорів (оптичні мітки), так і терапевтичних агентів (термальна і фотодинамічна терапія).

Функції четвертого ієрархічного рівня пов'язані з капсулюванням НК для збереження їхніх властивостей і пролонгування дії лікарських засобів. Нанокапсулювання здійснюють декстраном, желатином, полівініловим спиртом (ПВС), полівінілпіролідом (ПВП).

Як виявилось, особливістю терапевтичного ефекту поліфункціональних НК є синергізм дії компонентів їхньої наноструктури.

Щоб забезпечити ефективне функціонування НК у біологічному середовищі необхідно було створити нові МР на їх основі, дослідити фізико-хемічні та магнетні властивості, оптимізувати хемічний склад, терапевтичну ефективність, здійснити заходи щодо стандартизації, контролю параметрів МР та НК у їх складі тощо. Для вирішення багатьох із вказаних досить складних завдань дуже корисними виявилися магнетні методи, результати викори-

стання яких наведено нижче.

Метою цієї роботи є огляд виконаних в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України досліджень, присвячених синтезі та вивченню властивостей нових магнетних рідин, що містять НК типу суперпарамагнетне ядро–багаторівнева оболонка та характеризуються функціями медико-біологічних нанороботів.

Актуальність роботи зумовлена її спрямуванням на створення новітніх медичних тераностичних засобів для адресної доставки та локальної комплексної терапії, в першу чергу, для потреб онкології.

## 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Рентгенофазову аналізу (РФА) наноструктур виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 (випромінення  $\text{CuK}\alpha$  з ніклевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом–Брентано). Середній розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з рівнянням Шеррера.

Для вивчення морфології поверхні і розподілу НЧ за розмірами використовували їх дисперсії у воді. Розміри та форму НЧ визначали методами електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп (РЕМ) JEM100CX-II, просвітлювальний електронний мікроскоп (ПЕМ) Transmission Electron Microscope (TEM) JEOL 2010 та JEM-2100F (Японія).

Дослідження методами атомної силової мікроскопії (АСМ) виконували за допомогою приладу NanoScope-300 (Digital Instruments, США). Петлі гістерези магнетного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнетометра фонерівського типу за кімнатної температури. Опис приладу і методика вимірювання надані в [25]. Знемагнетовані НК-частинки для виключення магнетної диполь-дипольної взаємодії розподіляли в матриці парафіну з об'ємною концентрацією  $\cong 0,05$ . Для порівняння використовували матеріали з відомим значенням питомої намагнетованості насичення ( $\sigma_s$ ): тестований зразок нікелю і НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (98%) виробництва фірми 'Nanostructured & Amorphous Materials Inc.'(USA). Похибка вимірювання величини  $\sigma_s$  по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2,5%.

Питому поверхню ( $S_{\text{пит}}$ ) зразків визначали методом термодесорбції азоту на приладі KELVIN 1042 фірми 'COSTECH Instruments'. Середній розмір НЧ і НК-частинок в ансамблі оцінювали за формулою  $D_{\text{БЕТ}} = 6/(\rho_m S_{\text{БЕТ}})$ , де  $\rho_m$  — середня густина НК-частинки,  $S_{\text{БЕТ}}$  — значення питомої площі поверхні, розрахованої за теорію полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ). При розрахунках вважали, що посадкова площа мо-

лекули азоту за температури 77,4 К становить 0,162 нм<sup>2</sup>.

Дослідження стану поверхні нанодисперсних зразків здійснювали методами ІЧ-спектроскопії (Фур'є-спектрометр 'Perkin Elmer', модель 1720X) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) за допомогою електронного спектрометра ЕС-2402 з енергоаналізатором РНОIBOS-100-SPECS ( $E_{MgK\alpha} = 1253,6$  еВ,  $P = 200$  Вт,  $p = 2 \cdot 10^{-7}$  Па), йонною гарматою IQE-11/35 і джерелом повільних електронів FG-15/40 для компенсації зарядки поверхні діелектриків.

Вимірювання оптичної густини та спектрів поглинання здійснено методами спектрофотометричної аналізи (Spectrometer Lambda 35 UV/Vis Perkin Elmer Instruments).

Для розрахунку концентрації гідроксильних груп на поверхні наноструктур використовували методу диференційної термічної аналізи (ДТА) в поєднанні з диференційною термогравіметричною аналізою (ДТГА). Реєстрацію термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500D фірми МОМ (Угорщина) в інтервалі температур 20–1000°C за швидкості нагрівання у 10 град/хв.

## 2.1. Синтеза магнетних рідин

У якості дисперсійного середовища зразків магнетних рідин для досліджень використовували дистильовану воду, або фізіологічний розчин (ФР). Як дисперсну фазу використовували нанорозмірний магнетит в однодомному стані [4] або наноконкомпозити на його основі [9]. Для модифікування наноконкомпозитів і МР лікарськими препаратами використовували цисплатин (ЦП) і доксорубіцин (ДР).

Для запобігання агрегації наночастинки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і НК стабілізували олеатом натрію (Ol.Na, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CH = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CO–O–Na), динамічний режим, 1 год.) і поліетиленгліколем (ПЕГ-2000).

Масу олеату натрію  $m_{Ol.Na}$  для стабілізації поверхні НЧ та НК у складі МР розраховували з врахуванням концентрації гідроксильних груп на поверхні магнетиту та гідроксиапатиту. Розрахунок проводили за формулою:  $m_{Ol.Na} = VMt$ , де  $V$  — концентрація гідроксильних груп (2,2 ммоль/г на поверхні вихідного нанорозмірного магнетиту та 1,8 ммоль/г на поверхні наноконкомпозиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА, що визначено за даними термогравіметричної аналізи за допомогою дериватографа Q-1500),  $M$  — молекулярна маса олеату натрію (304 г/моль),  $t$  — маса Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> або НК.

Відомо, що ПЕГ перешкоджає адсорбційним взаємодіям компонентів рідини з молекулами білків [26], що є важливим при медичних застосуваннях магнетних рідин. Додаткове модифікування ПЕГ-2000 здійснювали в динамічному режимі з викорис-

танням шейкера (кількість полімеру складала 10–15% від маси наважки НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) або нанокompозиту [27, 28].

Подвійний (комбінований) стабілізуючий шар НК (Ol.Na@ПЕГ) вважали безперервним товщиною  $\approx 3$  нм в середовищі води і ФР, та  $\approx 1$  нм — в сухих залишках (СЗ) МР [27, 28].

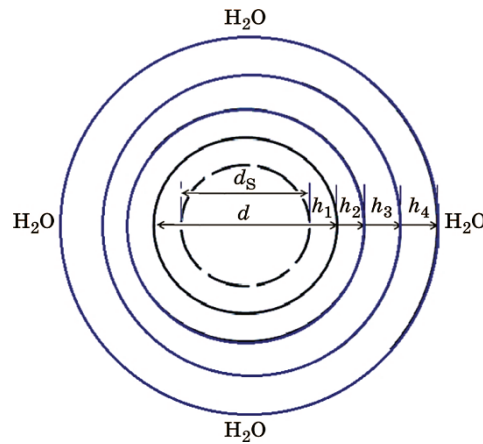
Встановлено, що розрахунки кривої магнетування магнетної рідини на основі однодоменого суперпарамагнетного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в рамках Лянжевенової теорії парамагнетизму задовільно узгоджуються з експериментальними результатами при допущенні, що намагнетованість наситу частинок магнетиту залежить від їх розмірів [27]. Зменшення намагнетованості наситу  $\sigma_s$  зі зменшенням діаметра наночастинок  $d$  може бути зумовлено зростаючою роллю поверхневої спінової підсистеми, яка не дає внеску в загальне магнетування частинки. На основі одержаних результатів сформульовано ідею використання ансамблю наночастинок магнетної рідини у якості суперпарамагнетного зонда для діагностики її параметрів та обґрунтування розвитку методу магнетної гранулометрії та можливості його застосування до вимірювання розмірних параметрів складної оболонкової структури магнеточутливих нанокompозитів типу ядро–оболонка, наведених на рис. 2. Результати досліджень складають наукову основу оптимізації розмірних і магнетних характеристик носіїв лікарських препаратів та визначення параметрів для їх стандартизації і контролю у складі магнетних рідин [28].

### 3. ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ВЛАСТИВОСТЕЙ МАГНЕТНИХ РІДИН З БАГАТОШАРОВИМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ТИПУ ЯДРО–ОБОЛОНКА

#### 3.1. Модель частинки багаторівневого нанокompозиту у МР

На рисунку 2 наведено модель НК типу ядро–оболонка у складі магнетної рідини (зарядові стани на міжфазних поверхнях не розглядаються). У якості ядра НК вибрано однодоменну наночастинку магнетиту середнім розміром 8–50 нм, а оболонка характеризується складною багаторівневою будовою (рис. 1), загальна товщина якої становить  $\approx 10$ –12 нм. Для визначеності, як приклад, розглянемо НК типу магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )/гідроксиапатит (ГА)/доксорубіцин (ДР)/олеат натрію (Ol.Na)/поліетиленгліколь (ПЕГ). Олеат натрію та ПЕГ утворюють комбінований стабілізуючий шар навколо частинки НК, що надає стійкості колоїдній системі — МР. Тому НК у складі МР скорочено зручно зобразити у вигляді:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}/\text{Ol.Na@ПЕГ}$ . На рисунку 2 позначено:  $d = d_s + 2h_1$  — діаметер сферичного ядра НК–НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $d_s$  — діаметер області НЧ магнетиту з намагнетованістю наситу  $M_s$ , харак-





**Рис. 2.** Модель частинки НК з багат шаровою оболонкою у МР. Позначено:  $d = d_s + 2h_1$  — діаметр сферичної НЧ (ядра НК),  $d_s$  — діаметр області НЧ з намагнетованістю насити, характерною для об’ємного матеріалу,  $h_1$  — товщина приповерхневого «знемагнетованого» шару,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$  — товщина шару модифікатора, лікарського препарату і стабілізатора відповідно.

**Fig. 2.** Model of NC particle with the multilayer shell in MF. It is marked:  $d = d_s + 2h_1$  is diameter of a spherical NP (NC core),  $d_s$  is a diameter of NP area with saturation magnetization that is characteristic for a bulk material,  $h_1$  is a thickness of surface ‘demagnetized’ layer,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$  is thickness of the layer of modifier, drug and stabilizer, respectively.

терною для об’ємного матеріалу,  $h_1$  — товщина приповерхневого «знемагнетованого» шару,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$  — товщина шару модифікатора (МД) поверхні магнетиту, іммобілізованого лікарського препарату (ЛП) і комбінованого стабілізатора (СТ) для функціонування НК в середовищі біологічної рідини, відповідно.

Використання у якості рідкої фази МР дистильованої води, або фізіологічного розчину, магнетні властивості колоїдних систем практично не змінювали.

### 3.2. Статичні магнетні властивості НЧ магнетиту у складі МР

За відсутності диполь-дипольної магнетної взаємодії між монодисперсними однодоменними частинками рівноважний стан МР можна описати класичним законом, виведеним П. Лянжевенном для намагнетованості ансамблю молекул парамагнетного газу:

$$M = M_\infty \left( \operatorname{cth} \frac{\mu_0 m H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu_0 m H} \right), \quad (1)$$

де  $M_\infty$  — намагнетованість наситу МР,  $H$  — напруженість магнетного поля,  $m$  — магнетний момент частинки,  $k_B$  — Больцманнова стала,  $\mu_0$  — магнетна стала.

Якщо  $\varphi_M$  — об'ємна концентрація магнетного матеріалу,  $\xi = \mu_0 \pi d^3 M_s H / (6k_B T)$  — Лянжевенів аргумент для сферичних частинок (відмітимо, що в системі СГС  $\xi = d^3 M_s H / (24k_B T)$ ),  $L(\xi)$  — Лянжевеніва функція, тоді (1) можна представити у вигляді:

$$\frac{M}{\varphi_M M_s} = \text{cth} \xi - \frac{1}{\xi} \equiv L(\xi). \quad (2)$$

При малих значеннях аргументу  $\xi$ , яке реалізується, зокрема, у випадку малих полів  $H \ll k_B T / (\mu_0 m)$ , розвиваючи (4) в Тейлорів ряд, одержимо:

$$L(\xi) = \frac{\xi}{3} - \frac{\xi^3}{45} + \frac{2\xi^5}{955} + \dots \quad (3)$$

Якщо використати тільки перший член розвинення

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} L(\xi) = \xi / 3, \quad (4)$$

початкову магнетну сприйнятливість  $\chi_0 = M/H$  можна виразити рівнянням:

$$\chi_0 = \frac{\pi}{18} \frac{\mu_0 M_\infty M_s}{k_B T} d^3 \quad (\xi \ll 1). \quad (5)$$

У сильних полях ( $H \gg k_B T / (\mu_0 m)$ ) Лянжевеніва функція має вигляд:

$$L(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}, \quad \text{а} \quad \frac{M}{\varphi_M M_s} = 1 - \frac{k_B T}{\mu_0 m H}. \quad (6)$$

Тоді

$$M = M_\infty - \frac{6M_\infty k_B T}{\pi \mu_0 M_s H d^3} \quad \text{при} \quad (\xi \gg 1). \quad (7)$$

Оскільки  $M_\infty = n m = n(\pi/6) M_s d^3$ , де  $n$  — концентрація частинок магнетиту в МР (зазвичай  $n \sim 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), (7) можна переписати:

$$M = M_\infty - \frac{n k_B T}{\mu_0 H}. \quad (8)$$

Методом магнетної ґранулометрії [27–29], яка ґрунтується на співставленні експериментальної кривої магнетування із Лянже-

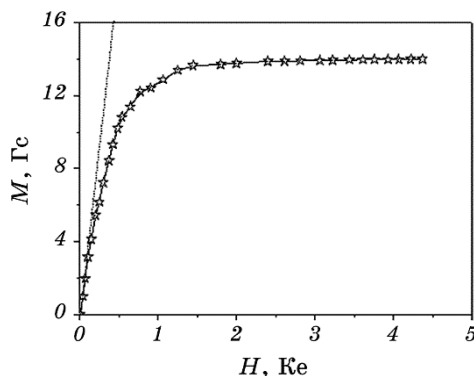


Рис. 3. Крива магнетування МР (зразок МР1; див. далі табл. 2).

Fig. 3. Magnetization curve for MF (MF1 sample; Table 2).

веновою кривою, можна визначити два середніх діаметри:  $d_0$  — за формою експериментальної кривої в малих полях і  $d_\infty$  — за її формою в сильних полях. У слабких полях основний вклад у намагнетованість вносять великі частинки полідисперсій, а в сильних — дрібні; тому завжди  $d_0 > d_\infty$ .

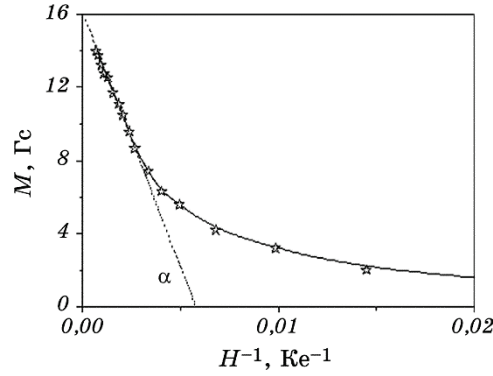
Як приклад, на рис. 3 розглянемо експериментальну криву магнетування зразка МР1, що містить нанорозмірний однодомений магнетит, синтезований за температури  $50^\circ\text{C}$  (М50). Середній діаметер ( $d_0$ ) наночастинок ансамблю М50 становив  $\approx 9,8$  нм. Частинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  стабілізовано шаром  $\text{O1.Na@ПЕГ}$ . Зазначимо, що при синтезі магнетиту підвищення температури реакційного розчину від  $20$  до  $50^\circ\text{C}$  приводить до зменшення середніх значень  $\sigma_s$  частинок від  $63$  до  $57$   $\text{Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{г}$ , діаметра — від  $10,8$  до  $9,8$  нм. Змінюється також закон розподілу частинок за розмірами: від логнормального к нормального [30]. Магнетит, синтезований за температури у  $20^\circ\text{C}$ , позначено як М20; МР на основі ансамблю НЧ — М20–МР2.

Вимірювання проводили за температури у  $290$  К. Тангенс кута нахилу початкової ділянки кривої магнетування МР1 дорівнює початковій магнетній сприйнятливості:

$$\chi_0 = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = 0,034. \quad (9)$$

Намагнетованість наситу МР1, згідно з рис. 4, становить  $\approx 16,2$  Гс.

За формулою (7) при значеннях  $M_s = 283$  Гс і  $M_\infty = 16,2$  Гс (рис. 4) одержували середній діаметер великих частинок полідисперсії —  $d_0 = 12,1$  нм. Тангенс кута нахилу лінійної ділянки функції  $M(H^{-1})$  дорівнює:

Рис. 4. Залежність намагнетованості МР1 від  $H^{-1}$ .Fig. 4. Dependence of MF1 magnetization on  $H^{-1}$ .

$$\operatorname{tg}\alpha = \left( H^2 \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H \rightarrow \infty} = nk_B T = 2,79 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3. \quad (10)$$

За формулами (6) і (7) знаходили величину

$$d_\infty = \sqrt[3]{\frac{6M_\infty k_B T}{\pi M_s n k_B T}} = 11,8 \text{ нм}. \quad (11)$$

У випадку полідисперсного наповнювача залежність намагнетованості ансамблю  $N$  невзаємодійних частинок від напруженості магнетного поля можна виразити формулою:

$$M = \frac{\sum_{i=1}^k n_i V_i M_{s_i} L(\xi_i)}{\sum_{i=1}^k n_i V_i}, \quad (12)$$

де  $N = \sum_{i=1}^k n_i$ ,  $\xi_i = \mu_0 \pi d_i^3 M_{s_i} H / (6k_B T)$ ;  $k$ ,  $n_i$  — кількість інтервалів варіаційного ряду діаметрів і кількість частинок в інтервалі відповідно,  $V_i$ ,  $M_{s_i}$ , — об'єм і намагнетованість наситу частинки  $i$ -го інтервалу відповідно.

Величину  $M_{s_i}$  визначаємо за формулою [30]:

$$M_s = a - b \left[ 1 + \exp\left(\frac{d-c}{f}\right) \right]^{-1}, \quad (13)$$

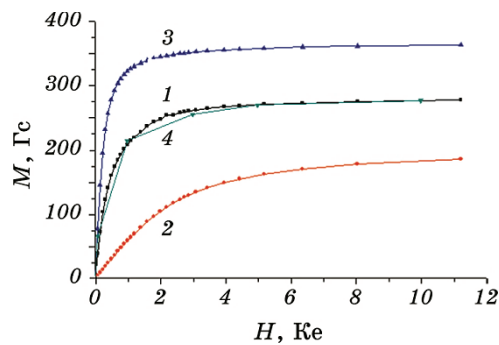
де  $a = 430$  Гс,  $b = 488$  Гс,  $c = 6,5$  нм,  $f = 3,0$  нм. Формула (13) спра-

ведлива для монодисперсій магнетиту в області  $4 \text{ нм} \leq d \leq 40 \text{ нм}$ .

На рисунку 5 зображена експериментальна крива магнетування дисперсної фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4@O\text{l.Na}$  (крива 1), залежності  $M(H)$  монодисперсій частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  діаметром 7 і 12 нм, розраховані за формулою (12) для  $T = 290 \text{ К}$  (криві 2, 3 відповідно), і залежність  $M(H)$  ансамблю з 217 частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , розрахована за формулою (12) (крива 4). Суміщення експериментальної (крива 1) і теоретичної (крива 4) залежностей намагнетованості ансамблю від зовнішнього поля відбувається з урахуванням розміру і залежності  $M_s(d)$  кожної частинки ансамблю.

Густина розподілу частинок за розмірами (діаметрами, об'ємами) значною мірою визначається технологією виготовлення. У роботі [31] досліджено розподіл наночастинок за розмірами, одержаних трьома різними методами. Встановлено, що найбільш підходящим для магнетних носіїв виявляється логарифмічно нормальний розподіл, густина ймовірності якого  $p(V)$  для частинок сферичної форми виражається формулою:

$$p(V) = \frac{1}{V \sigma_{\ln V} \sqrt{2\pi}} \exp(-\ln^2(V / V_m) / (2\sigma_{\ln V}^2)), \quad (14)$$



**Рис. 5.** Експериментальна крива початкового магнетування дисперсної фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4@O\text{l.Na}$  (1). Теоретичні залежності магнетування монодисперсій (частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  діаметром 7 нм (2) і 12 нм (3)), розраховані за формулою (12), а полідисперсій (інтервальні частоти діаметрів одержано з експериментальної гістограми (наведеної на рис. 7, а)) — за формулами (12) і (3) при  $T = 290 \text{ К}$ .

**Fig. 5.** Experimental curve of starting magnetization of dispersed  $\text{Fe}_3\text{O}_4@O\text{l.Na}$  phase (1). Theoretical dependences of magnetization of monodispersions ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles with diameter of 7 nm (2) and 12 nm (3)), calculated by formula (12), and polydispersions (interval frequencies of diameters have been obtained from the experimental histogram (that is shown in Fig. 7, a))—by formulas (12) and (3) at  $T = 290 \text{ К}$ .

де  $V$  і  $V_m$  — відповідно, об'єм і найбільш ймовірний об'єм (математичне очікування) частинки,  $\sigma_{\ln V}$  — середньоквадратичне відхилення  $\ln V$  від середнього значення, або логарифмічно нормальний розподіл за діаметрами [32]:

$$p(d; \sigma_{\ln d}; M(\ln d)) = \frac{1}{d\sigma_{\ln d}\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{[\ln d - M(\ln d)]^2}{2\sigma_{\ln d}^2}\right\}. \quad (15)$$

Якщо залежність  $M_s(d)$  є невідомою, досягти задовільного суміщення експериментальної кривої магнетування з Лянжевеновою кривою вдається шляхом зменшення діаметра кожної частинки ансамблю на величину  $2h_1$

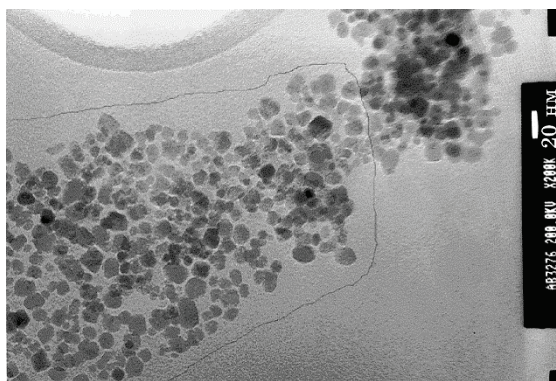
$$M = M_s V_0 \int_0^\infty p(V) L\left[\frac{M_s(d - 2h_1)^3 H}{6k_B T}\right] dV, \quad (16)$$

де  $V_0$  — сумарний об'єм частинок ансамблю,  $p(V)$  — густина розподілу НЧ за об'ємами.

Криву магнетування МР представимо у вигляді:

$$M = \varphi_p V^{-1} \int_0^\infty p(V) \left[ M_s v_c L\left(\frac{M_s v_c H}{k_B T}\right) + \chi v_{sh} H \right] dV, \quad (17)$$

де  $V = v_c + v_s$ ,  $d_c = d - 2h_1$ ,  $v_c = (1/6)(d - 2h_1)^3$ ,  $p(v_c; M(\ln v_c), \sigma_{\ln v_c})$  — густина логнормального розподілу ядер НК за об'ємами,  $M(\ln v_c)$ ,  $\sigma_{\ln v_c}$  — математичне очікування і стандартне відхилення  $\ln v_c$ ,  $\varphi_p$  — об'ємна доля магнетика, визначена за густиною МР,  $v_s$



**Рис. 6.** ПЕМ-зображення НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ol.Na@\text{ПЕГ}$  МР2; обведена ділянка — вибірка з  $N = 271$ .

**Fig. 6.** TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ol.Na@\text{PEG}$  NP of MF2; the outlined part is the sampling from  $N = 271$ .

— об'єм оболонки,  $\rho_c$ ,  $v_c$ ,  $\sigma_s$  — густина, об'єм, питома намагнетованість наситу ядра відповідно,  $\chi$  — магнетна сприйнятливість оболонки.

На рисунку 6 наведено ПЕМ-зображення, а в табл. 2 — характеристики частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{O}1.\text{Na}@\text{ПЕГ}$  МР2, обведена ділянка — вибірка з  $N = 271$  частинок.

Експериментальне значення масової концентрації магнетиту ( $M$ ) в ансамблі НК-структури М/МД/ЛП/СТ становить:

$$\varphi_M^{(m)} = \frac{\sigma_s^{\text{М/МД/ЛП/СТ}}}{\sigma_s^M} (\pm 2,5\%), \quad (18)$$

де  $\sigma_s^{\text{М/МД/ЛП/СТ}}$  та  $\sigma_s^M$  — питомі намагнетованості наситу сухого залишку МР2 з дисперсним наповнювачем М/МД/ЛП/СТ і НЧ магнетика відповідно.

Теплова швидкість руху колоїдних частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{O}1.\text{Na}@\text{ПЕГ}$  у МР2 визначається їхньою масою ( $m_{\text{NC}}$ ) і температурою  $T$  навколишнього середовища:

$$v_h = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{\text{NC}}}} = \sqrt{\frac{18k_B T}{\rho_{\text{NC}} D^3}}, \quad (19)$$

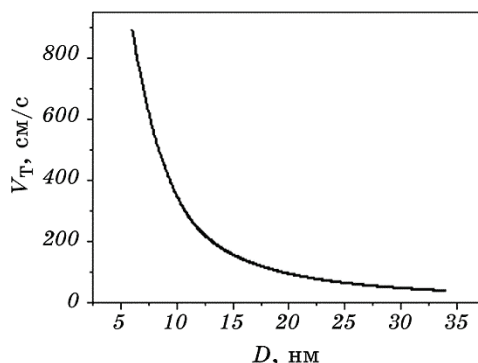
де

$$\rho_{\text{NC}} = \alpha_{12}(\rho_1 - \rho_2) + \rho_2, \quad \alpha_{12} = \left(\frac{d}{D}\right)^3, \quad (20)$$

$D = d + 2h_2$  — діаметр частинки НК,  $h_2$  — товщина оболонки,  $\rho_1$  — густина ядра (магнетиту),  $\rho_2$  — густина оболонки (олеату натрію).

На рисунку 7 зображено залежність теплової швидкості частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{O}1.\text{Na}@\text{ПЕГ}$  в МР2 від їхнього діаметра. Частинки стабілізовані шаром молекул олеату натрію товщиною  $y \cong 3$  нм; температура МР2  $\cong 290$  К.

На рисунках 8, *a-g* наведено статистику дисперсної фази МР2 (рис. 2), а саме, розподіли за діаметрами ядер НК ( $d_m = 10,78$  нм,  $s_d = 2,9344$  нм), діаметрами частинок ( $D_m = 16,78$  нм,  $s_D = 2,9344$  нм), густинами ( $\rho_m = 2,16$  г/см<sup>3</sup>,  $s_\rho = 0,3049$  г/см<sup>3</sup>), розрахованими за формулою (17) і тепловими швидкостями ( $v_{hm} = 295,7$  см/с,  $s_{vh} = 100,1001$  см/с), розрахованими за формулою (19) відповідно.  $d_m$ ,  $D_m$ ,  $\rho_m$ ,  $v_{hm}$  — середні арифметичні діаметра ядра, діаметра, густини і теплових швидкостей частинок НК відповідно,  $s_d$ ,  $s_D$ ,  $s_\rho$ ,  $s_{vh}$  — стандартне відхилення діаметра ядра, діаметра, густини і теплових швидкостей частинок НК відповідно. Відмітимо, що стандартне відхилення  $s = [\sum(N-1)^{-1}(D_i - D_0)^2]^{1/2}$  відноситься до СКВ ( $\sigma$ ) як  $s/\sigma = N/(N-1)$ , де  $N/(N-1)$  — Бесселева поправка.



**Рис. 7.** Залежність теплової швидкості частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na}@\text{ПЕГ}$  в МР2 від діаметра. Товщина шару молекул олеату натрію становить  $\cong 3$  нм, температура  $\cong 290$  К.

**Fig. 7.** Dependence of heat velocity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na}@\text{PEG}$  particles in MF2 on diameter. Thickness of the layer of sodium oleate molecules is of  $\cong 3$  nm, temperature is of  $\cong 290$  K.

При  $N > 55$  практично ( $< 1\%$ ) немає різниці між оцінками  $s$  і  $\sigma$ .

Для частинок магнетиту ( $\rho \cong 5,18$  г/см<sup>3</sup>) діаметрами 3–27 нм, стабілізованих шаром молекул олеату натрію ( $\rho \cong 1,11$  г/см<sup>3</sup>) товщиною  $h_2 \cong 3$  нм,  $v_h$  становить, відповідно, 675–50 см/с при 290 К (рис. 8, з).

Характерний час  $t_0$  — час, за який частинка змінює напрямку руху, становить  $\cong \rho_{\text{NC}} V_{\text{NC}} / (3\pi\eta D) = \rho_{\text{NC}} D^2 / (18\eta)$ , де  $V_{\text{NC}}$  — об'єм частинки магнетиту разом із шаром олеату натрію,  $\eta$  — в'язкість дисперсного середовища. В'язкість магнетної рідини є вищою за в'язкість основи через присутність твердих частинок. У [33] наведені параметри водної МР на основі магнетиту густиною 1,18 г/см<sup>3</sup>. Її в'язкість становить 0,07 г·с<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Це значення в'язкості використовували при розрахунках.

На рисунку 9 зображено залежність логарифму  $t_0$  для частинок МР1 від їхнього діаметра. Більшість частинок, діаметер яких  $\cong 11$  нм, змінює напрямку руху через кожні  $\sim 10^{-12}$  с.

Траєкторія переміщення колоїдної частинки в об'ємі МР є ламаною, квадрат середнього зміщення її можна розрахувати за рівнянням Айнштейна–Смолуховського:

$$(\bar{\Delta})^2 = \frac{2kT\tau}{3\pi\eta D}, \quad (21)$$

де  $D = d + 2h_2$  — діаметер частинки НК,  $d$  — діаметер ядра,  $h_2$  — товщина оболонки,  $\tau$  — час,  $\eta$  — в'язкість МР.

На рисунку 10 наведені значення квадрата середнього зміщен-

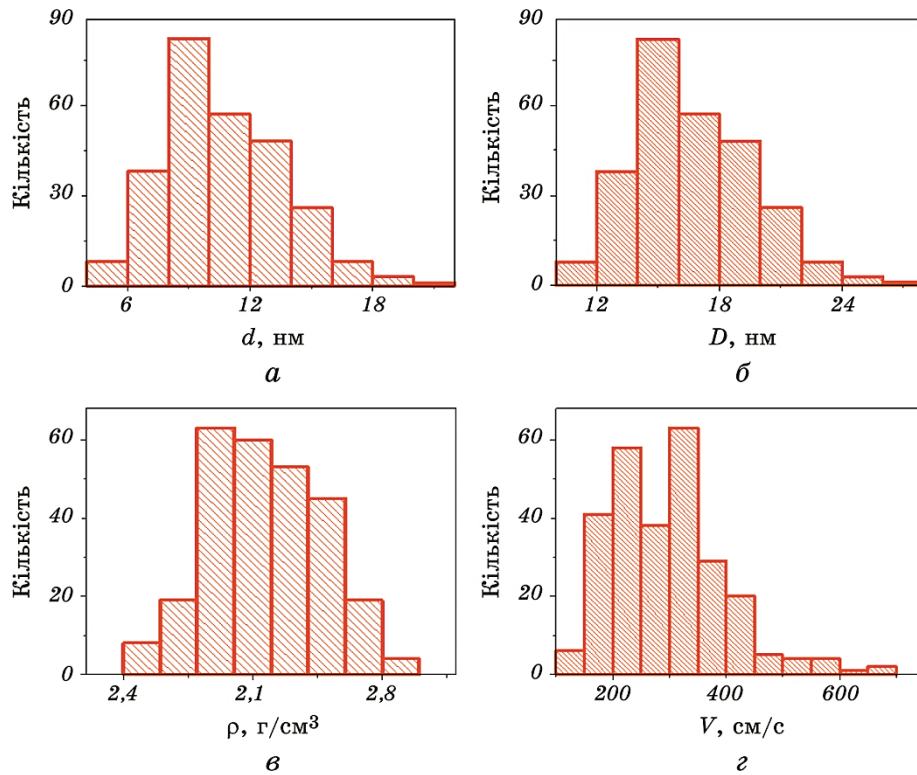


ня частинок МР за 1 с в залежності від їхнього діаметра за температури у 290 К. Використовуючи цей графік, можна підрахувати, що за час вимірювання магнетних характеристик  $\tau_{\text{вим}} = 100$  с найдрібніші частинки ( $d' = 6$  нм) можуть максимально зміститися на  $\cong 25$  мкм, а найбільші ( $d' = 26$  нм) — на  $\cong 12$  мкм.

Колоїдна частинка крім хаотичного поступального руху здійснює хаотичний обертальний рух. Характер обертання частинки в рідині визначається часом Броунової обертальної дифузії  $\tau_B$ :

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{k_B T}, \quad (22)$$

де  $\eta$  — ефективна в'язкість МР,  $d_{\text{ч}} = d + 2\delta$  і  $V_{\text{ч}} = \pi d_{\text{ч}}^3/6$  — діаметер і об'єм колоїдної частинки відповідно,  $\delta = h_{\text{мод}} + h_{\text{лік}} + h_{\text{ст}}$  — товщина оболонки частинки,  $h_{\text{мод}}$ ,  $h_{\text{лік}}$ ,  $h_{\text{ст}}$  — товщина шару мо-



**Рис. 8.** Розподіли ансамблю частинок НК МР1 за діаметрами ядер (а), діаметрами НК (б), їхніми густинами (в) і тепловими швидкостями (г).

**Fig. 8.** Distributions of ensemble of MF1 NC particles on the core diameters (a), NC diameters (б), their densities (в) and heat velocities (г).

дифікувальної, лікарської та стабілізувальної речовин відповідно.

У МР2 після зміни прикладеного поля релаксація намагнетованості здійснюється двома механізмами: обертанням магнетного моменту всередині частинки й обертанням частинки в рідині. На рисунку 11 наведено розмірні залежності логарифму часу Неелевої релаксації магнетного моменту і часу Броунової обертальної дифузії НЧ магнетиту ( $K_{\text{еф}} = 1,70 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup>) у складі МР2 ( $\eta = 0,07$  г·с<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).

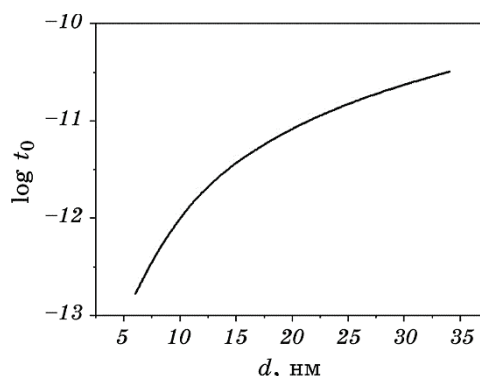
Об'ємна концентрація частинок твердої фази в колоїдних розчинах розраховується з наступних міркувань. Об'єм магнетної рідини  $V_{\text{МР}}$  складається з об'єму рідкої основи  $V_{\text{О}}$ , об'єму твердої фази  $V_{\text{Т}}$  і об'єму поверхнево-активної речовини, що вкриває частинки,  $V_{\text{ПАР}}$ :

$$V_{\text{МР}} = V_{\text{О}} + V_{\text{Т}} + V_{\text{ПАР}}. \quad (23)$$

Відповідно маса магнетної рідини складається з маси твердої і рідкої фаз:

$$\rho_{\text{МР}} V_{\text{МР}} = \rho_{\text{О}} V_{\text{О}} + \rho_{\text{Т}} V_{\text{Т}} + \rho_{\text{ПАР}} (V_{\text{МР}} - V_{\text{О}} - V_{\text{Т}}), \quad (24)$$

де  $\rho_{\text{МР}}$  — густина магнетної рідини,  $\rho_{\text{О}}$  — густина рідкої основи,  $\rho_{\text{Т}}$  — густина твердого матеріялу,  $\rho_{\text{ПАР}}$  — густина поверхнево-активної речовини. Тоді



**Рис. 9.** Залежність логарифму характерного часу частинок магнетиту в МР2 від їхнього діаметра. Частинки стабілізовано шаром молекул олеату натрію товщиною  $y \cong 3$  нм; температура МР —  $\cong 290$  К.

**Fig. 9.** Dependence of the characteristic time logarithm of magnetite particles in MF2 on their diameter. The particles have been stabilized by the layer of sodium oleate molecules with thickness of  $\cong 3$  nm; the temperature of MF is  $\cong 290$  K.

$$\rho_{\text{MP}} = \rho_0 \frac{V_0}{V_{\text{MP}}} + \rho_{\text{T}} \frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{MP}}} + \rho_{\text{ПАР}} \left[ 1 - \left( \frac{V_0}{V_{\text{MP}}} + \frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{MP}}} \right) \right]. \quad (25)$$

Позначимо через  $\varphi_0 = V_0 / V_{\text{MP}}$  — об'ємну концентрацію рідкої основи,  $\varphi_{\text{T}} = V_{\text{T}} / V_{\text{MP}}$  — об'ємну концентрацію твердої фази; тоді (25) перепишемо у вигляді

$$\rho_{\text{MP}} = \rho_0 \varphi_0 + \rho_{\text{T}} \varphi_{\text{T}} + \rho_{\text{ПАР}} [1 - (\varphi_0 + \varphi_{\text{T}})]. \quad (26)$$

Густини рідких компонентів часто приблизно рівні; тому, вважаючи  $\rho_{\text{ПАР}} \approx \rho_0$ , одержимо

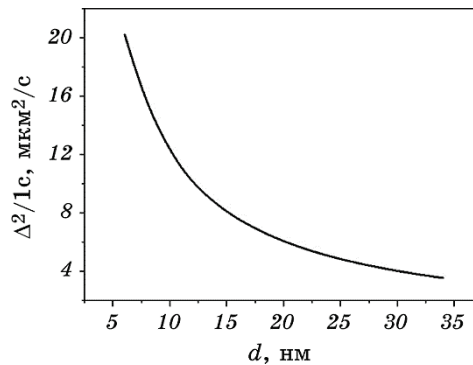
$$\rho_{\text{MP}} = \rho_0 \varphi_0 + \rho_{\text{T}} \varphi_{\text{T}} + \rho_0 - \rho_0 \varphi_0 - \rho_0 \varphi_{\text{T}} \quad (27)$$

та

$$\varphi_{\text{T}} = \frac{\rho_0^{-1} \rho_{\text{MP}} - 1}{\rho_0^{-1} \rho_{\text{T}} - 1}. \quad (28)$$

На рисунку 12 показано залежності об'ємної концентрації твердої фази у МР від густини МР, розраховані за формулою (28) для різних значень густини твердої фази при  $\rho_0 = 1,00 \text{ г/см}^3$ .

Масову концентрацію твердої фази у МР можна представити у вигляді



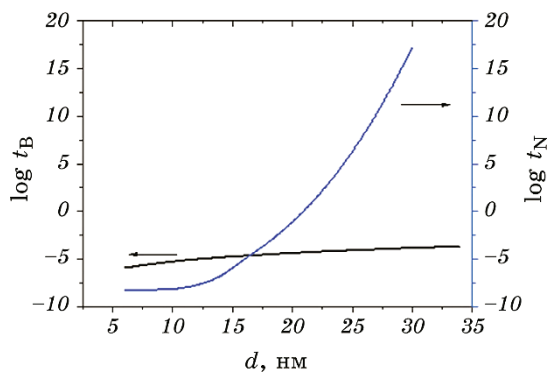
**Рис. 10.** Залежність квадрата середнього зміщення за 1 с частинки магнетиту у водній МР2 від її діаметра. Частинки стабілізовані шаром молекул олеату натрію товщиною  $\cong 3 \text{ нм}$ , температура МР  $\cong 290 \text{ К}$ .

**Fig. 10.** Dependence of the square of average disposition of magnetite particle in aqueous MF2 on its diameter. The particles have been stabilized by the layer of sodium oleate molecules with thickness of  $\cong 3 \text{ nm}$ ; the temperature of MF is of  $\cong 290 \text{ K}$ .

$$\varphi_T^{(m)} = \varphi_T(\rho_T/\rho_{MP}) \quad (29)$$

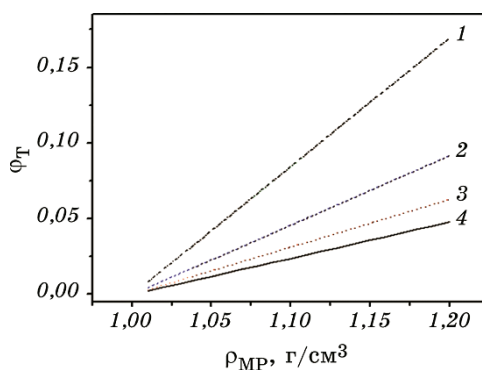
або

$$\varphi_T^{(m)} = \frac{1 - \rho_0 \rho_{MP}^{-1}}{1 - \rho_0 \rho_T^{-1}}. \quad (30)$$



**Рис. 11.** Розмірні залежності логарифму часу Неелевої релаксації магнетного моменту і часу Броунівної обертальної дифузії НЧ магнетиту у складі МР2.

**Fig. 11.** Size dependences of the logarithm of the Neel relaxation time of magnetic moment and the Brown time of rotational diffusion of magnetite NP in MF2 composition.



**Рис. 12.** Залежності 1, 2, 3, 4 об'ємної долі твердої фази  $\varphi_T$  у МР від густини МР, розраховані за формулою (28) для значень густин твердої фази  $\rho_T = 2,18, 3,18, 4,18, 5,18$  г/см<sup>3</sup> відповідно, при  $\rho_0 = 1,00$  г/см<sup>3</sup>.

**Fig. 12.** Dependences 1, 2, 3, 4 of the volumetric portion of solid phase  $\varphi_T$  in MF on density of MF, calculated from formula (28) for solid phase density values  $\rho_T = 2.18, 3.18, 4.18, 5.18$  g/cm<sup>3</sup>, respectively, at  $\rho_0 = 1.00$  g/cm<sup>3</sup>.

На рисунку 13 зображено залежності масової концентрації твердої фази від густини МР, розраховані за формулою (30) для різних значень густини твердої фази при  $\rho_0 = 1,00 \text{ г/см}^3$ .

Розрахувати масову концентрацію магнетиту в МР можна за гістограмою

$$\varphi_M^{(m)} = \varphi_T^{(m)} (\rho_M / \rho_{M/ГЛ}) \left[ \sum_i n_i (d_i + 2h_2)^3 / \sum_i n_i d_i^3 - 1 \right]^{-1}, \quad (31)$$

де

$$\rho_{M/ГЛ} = \left[ \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i (d_i + 2h_2)^3} \right] (\rho_M - \rho_{ГЛ}) + \rho_{ГЛ}. \quad (32)$$

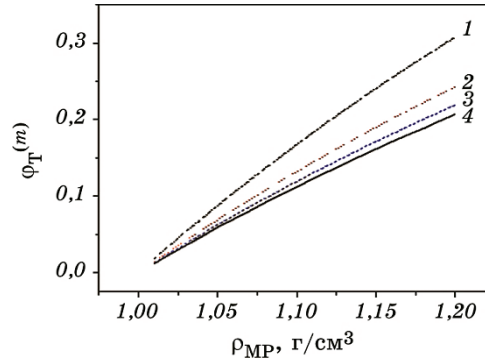
Інший шлях знаходження масової концентрації твердого матеріалу в МР — за намагнетованостями наситу:

$$\varphi_T^{(m)} = \sigma_s^{MP} / \sigma_s^T (\pm 2,5\%), \quad (33)$$

де  $\sigma_s^{MP}$  і  $\sigma_s^T$  — питомі намагнетованості наситу МР і твердого матеріалу, наприклад М/ГА відповідно.

Досліджені МР були полідисперсними ультрамікрогетерогенними системами (золями). В таких системах дифузійні потоки частинок переважають над седиментаційними.

В монодисперсному золі через тривалий період часу (роки) по-



**Рис. 13.** Залежності 1, 2, 3, 4 масової долі твердої фази  $\varphi_T^{(m)}$  від густини МР, розраховані за формулою (30) для значень густин твердої фази  $\rho_T = 2,18, 3,18, 4,18, 5,18 \text{ г/см}^3$  відповідно, при  $\rho_0 = 1,00 \text{ г/см}^3$ .

**Fig. 13.** Dependences 1, 2, 3, 4 of the mass portion of solid phase  $\varphi_T^{(m)}$  on density of MF, calculated from formula (30) for solid phase density values  $\rho_T = 2.18, 3.18, 4.18, 5.18 \text{ g/cm}^3$ , respectively, at  $\rho_0 = 1.00 \text{ g/cm}^3$ .

токи вирівнюються і встановлюється дифузійно-седиментаційна рівновага (ДСР), при якій розподіл частинок по висоті посудини описується гіпсометричним законом:

$$\frac{v_h}{v_0} = \exp \left[ -\frac{V_p(\rho_p - \rho_{\text{car}})gh}{k_B T} \right], \quad (34)$$

де  $v_h$ ,  $v_0$  — концентрація частинок на висоті  $h$  і на рівні дна посудини відповідно,  $\rho_p$ ,  $\rho_{\text{car}}$  — густина частинки і рідкої основи відповідно,  $k_B T [V_p(\rho_p - \rho_{\text{car}})g]^{-1} = \hat{H}$  — гіпсометрична висота (за якої  $v_0/v_h = e$ ), яка є мірою термодинамічної стійкості до седиментації (ТСС) [34].

#### 4. ВЛАСТИВОСТІ МАГНЕТНИХ РІДИН: ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ

##### 4.1. Магнетні властивості композитів та їх водних колоїдів

В таблиці 1 наведено статистичні параметри ансамблів НЧ М20 і М50.

У роботі [28] досліджували водні МР (МР1–МР4), у [27] — водну МР5 з різними статистичними параметрами ядер колоїдних частинок: логнормальним (2,34, 0,28) у МР2–МР5 і нормальним (9,76 нм, 2,91 нм) у МР1. Склад і розмірні параметри дисперсних наповнювачів наведено в табл. 2.

В таблиці 3 наведено магнетні, механічні та реологічні характеристики водних МР.

Магнетні і поверхневі характеристики ансамблів НЧ магнетиту і СЗ МР наведено в табл. 4.

Умови модифікування поверхні магнетиту ГА вивчено в [17]. Близькі до оптимальних покриття ГА на поверхні магнетиту одержували з розчину ацетату кальцію. Встановлено, що фаза ГА

**ТАБЛИЦЯ 1.** Статистичні параметри ансамблів НЧ М20 і М50.

**TABLE 1.** Statistic parameters of NP ensembles M20 and M50.

Ансамбль	$N$	$d_0$ , нм	$\sigma_d$ , нм	$(\ln d)_0$	$\sigma_{\ln d}$
М20	271	10,78	2,93	2,34	0,28
М50	256	9,76	2,91	2,23	0,30

*Примітка.*  $N$  — кількість НЧ в ансамблі;  $d_0$  і  $(\ln d)_0$  — середні арифметичні значення діаметра і логарифму діаметра відповідно;  $\sigma_d$  і  $\sigma_{\ln d}$  — середні квадратичні відхилення (СКВ) діаметра і логарифму діаметра відповідно.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Склад і розмірні параметри дисперсних наповнювачів МР.  
**TABLE 2.** Composition and size parameters of dispersed fillers of MF.

Зразок	Склад	$d_0$ , нм	$h_2$ , нм	$h_3$ , нм	$h_4$ , нм
МР1	М50@Оl.Na@ПЕГ	9,8	0	0	3
МР2	М20@Оl.Na@ПЕГ	10,8	0	0	3
МР3	М20/ГА/Оl.Na@ПЕГ	10,8	3	0	3
МР4	М20/ГА/ДР/Оl.Na@ПЕГ	10,8	3	3	3
МР5	М20/ЦП/Оl.Na@ПЕГ	10,8	0	3	3

характеризується відношенням  $Ca/P \cong 1,7$ . Товщина її шару на поверхні наночастинок магнетиту, оцінена за відношенням площ під  $Fe2p$ -/ $Fe3p$ -лініями і приросту маси наноконкомпозиту, становила  $h_{\text{мод}} \cong 4$  нм. Густина ГА — 3,14–3,21 г/см<sup>3</sup>; кристалічний ГА належить до Федорової групи симетрії  $R6_3/m$  гексагонально-дипірамідального виду [35] з параметрами ґратниці  $a = 9,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,88 \text{ \AA}$ .

Молекули ДР  $C_{27}H_{29}NO_{11}HCl$  іммобілізували методом адсорбції на поверхні шару ГА. Товщина шару ДР становила  $h_{\text{лік}} \cong 3$  нм. Автори [36] методом ПЕМ високої роздільчої здатності визначили товщину шару ДР на поверхні ГА. Вона становила від 3,9 до 8,7 нм залежно від вихідної концентрації ДР в розчині. Доксорубіцин хлорид (Pfizer Italia S.r.l.) — діямагнетний, його питома намагнетованість у полі 3 кЕ становить 0,012 Гс·см<sup>3</sup>/г [37].

На магнетометрі з вібрувальним зразком ( $f \cong 283$  Гц,  $t_{\text{вим}} \cong 100$  с) за кімнатної температури одержано петлі гістерези МР, напов-

**ТАБЛИЦЯ 3.** Магнетні, механічні та реологічні характеристики водних МР.

**TABLE 3.** Magnetic, mechanical and rheological characteristics of aqueous MF.

Зразок	$\rho_{\text{МР}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{Т}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\phi_{\text{T}}^{(m) 1)}$	$\phi_{\text{М}}^{(m) 2)}$	$\eta$ , мПа·с	$\hat{H}$ , см	$t_b$ , роки	$M_{\infty}$ , Гс	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /г
МР1	1,042	5,181	0,049	0,040	1,14	24,7	77,0	12,1	11,6
МР2	1,022	5,181	0,026	0,021	1,08	36,2	158,0	6,5	6,3
МР3	1,044	3,446 <sup>3)</sup>	0,059	0,048	0,92	6,6	8,0	14,4	13,8
МР4	1,023	3,446 <sup>3)</sup>	0,031	0,025	0,91	5,6	10,0	7,7	7,5
МР5	1,033	5,181	0,039	0,032	1,12	22,7	75,0	9,6	9,3±0,2

<sup>1)</sup> розраховано за формулою (27), <sup>2)</sup> — за (29), (30), <sup>3)</sup> — за (29).

**ТАБЛИЦЯ 4.** Магнетні та поверхневі характеристики НЧ магнетиту і СЗ МР.

**TABLE 4.** Magnetic and surface characteristics of magnetite NP and solid residual (SR) of MF.

Зразок	$\sigma_{(H=10, \text{кЕ})}$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /Г
M20	61,3	62,6	115,5
M50	55,4	56,7	129,7
СЗ1	32,5	32,9	147,9
СЗ2	36,1	36,6	170,3
СЗ3	12,9	13,2	104,8
СЗ4	8,6	9,9	121,9
СЗ5	62,4	63,8	116,5

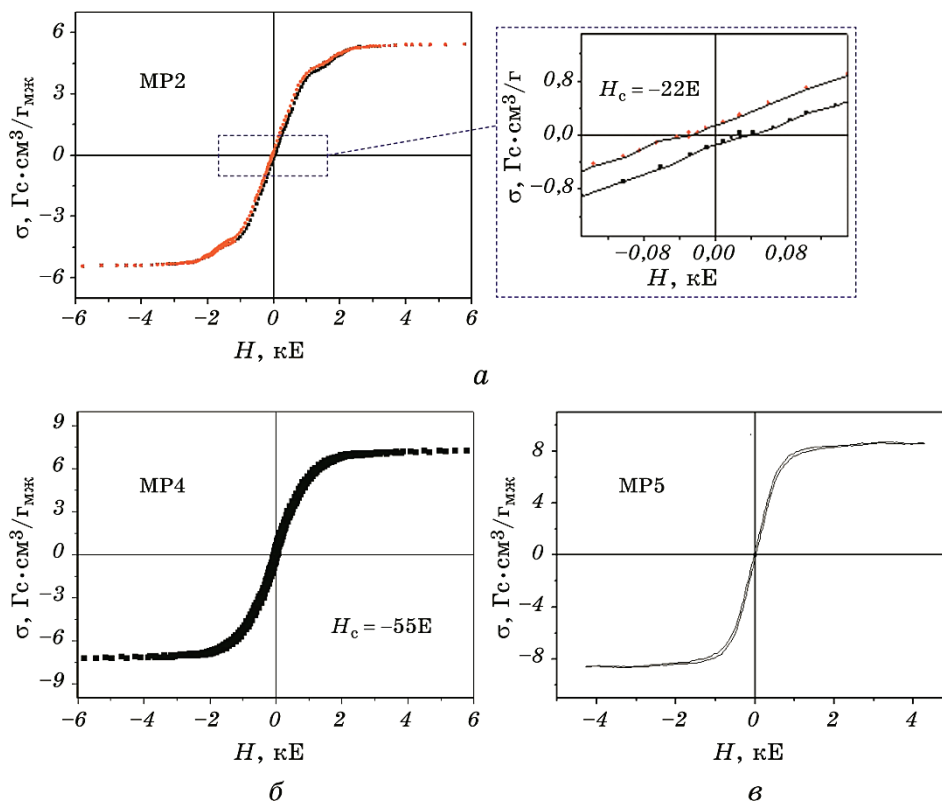
нених наночастинками магнетиту: модифікованими шаром олеату натрію і ПЕГ — МР2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ol.Na@ПЕГ (рис. 14, а, табл. 2, 3); модифікованими гідроксиапатитом і адсорбованими на ньому молекулами ДР — МР4, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА/ДР/Ol.Na@ПЕГ (рис. 14, б, табл. 2, 3); шаром Ol.Na@ПЕГ й адсорбованим на ньому ЦП — МР5, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ol.Na@ПЕГ/ЦП — (рис. 14, в, табл. 2, 3), методику приготування котрого (зразок складу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ol.Na@ПЕГ/0,5мг ЦП) наведено в [38].

Петлі гістерези сухих залишків МР2, МР4, МР5 складу: СЗ2 — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ol.Na@ПЕГ (а), СЗ4 — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА/ДР/Ol.Na@ПЕГ (б), СЗ5 — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ol.Na@ПЕГ/ЦП (в) наведено на рис. 15 та в табл. 4.

Результати магнетних вимірювань свідчать про зменшення коерцитивної сили магнетних рідин у порівнянні з відповідними вихідними нанокомпозитами. Це пов'язано з тим, що рівноважна орієнтація магнетних моментів частинок МР у прикладеному магнетному полі досягається шляхом обертання самих частинок відносно дисперсного середовища. Такий механізм релаксації намагнетованости характеризується часом Броунової обертальної дифузії, який для частинок  $d > 17$  нм є значно меншим за час Неелевої релаксації намагнетованости, характерний для частинок, розподілених у твердій матриці. За незначну гістерезу МР відповідають, ймовірно, залишки агрегатів.

Значення намагнетованости наситу понижується при зменшенні розмірів феро- і феримагнетних наночастинок [39]. Монокристал магнетиту за температури у 300 К характеризується величиною  $\sigma_s \cong 92$  Гс·см<sup>3</sup>/Г, що прямує до  $\cong 98$  Гс·см<sup>3</sup>/Г при  $T \rightarrow 0$  К [40]. В роботах [28, 30] показано, що НЧМ з  $d < 50$  нм за температури 300 К є абсолютно однодомними (намагнетованість час-



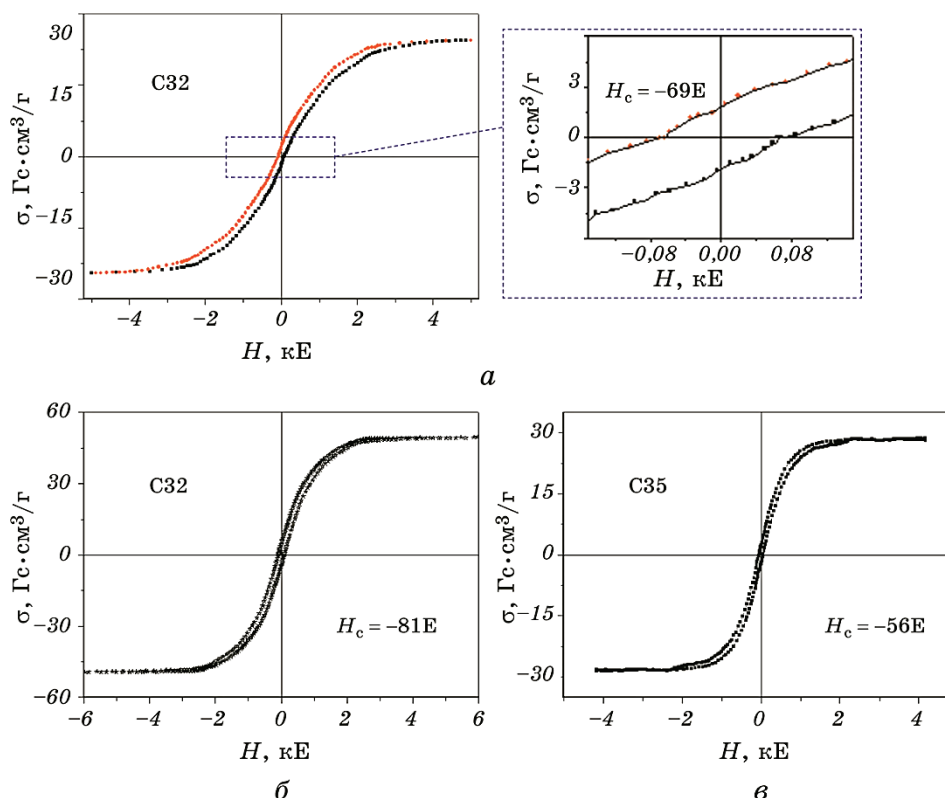


**Рис. 14.** Петлі гістерези МР: *a* —  $\text{Fe}_3\text{O}_4@01.\text{Na}@PEG$  (MP2); *б* —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}/\text{DR}/01.\text{Na}@PEG$  (MP4); *в* —  $\text{Fe}_3\text{O}_4@01.\text{Na}@PEG/\text{ЦП}$  (MP5).

**Fig. 14.** Hysteresis loops of MF: *a*— $\text{Fe}_3\text{O}_4@01.\text{Na}@PEG$  (MF2); *б*— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}/\text{Dox}/01.\text{Na}@PEG$  (MF4); *в*— $\text{Fe}_3\text{O}_4@01.\text{Na}@PEG/\text{CP}$  (MF5).

тинки при будь-яких значеннях і напрямках магнетного поля залишається однорідною по всьому її об'єму), а також проведено аналізу літератури та одержано підгінну криву (формула (13)) намагнетованости наситу монодисперсій магнетиту  $M_s(d)$ , справедливу в області  $4 \text{ нм} \leq d \leq 40 \text{ нм}$ .

На рисунку 16 наведено гістограму розподілу частинок за  $\sigma_s$  ансамблю M50 (табл. 1). Найдрібніші мають  $\sigma_s \cong 14,8 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ , найбільша кількість частинок —  $\sigma_s \cong 54,7 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ , незначна кількість найбільших частинок —  $\sigma_s \cong 85,1 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ . З'являються дві групи частинок: з середнім значенням  $\sigma_s \cong 25,0$  і  $60,0 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ . Середнє значення питомої намагнетованости наситу по ансамблю становить  $50,7 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ . Намагнетованість наситу дисперсного магнетиту, розрахована теоретично, дорівнює  $M_s = \sigma_s \rho = 266 \text{ Гс}$ . Експериментальне значення намагнетованости наситу для ди-

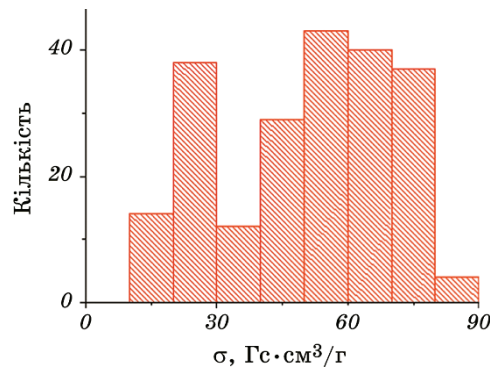


**Рис. 15.** Петлі гістерези сухих залишків МР2, МР4, МР5 складу: С32 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na@PEГ}$  (а), С34 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}/\text{Ol.Na@PEГ}$  (б), С35 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na@PEГ}/\text{ЦП}$  (в).

**Fig. 15.** Hysteresis loops of dry residues MF2, MF4, MF5 composed of: DR2— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na@PEГ}$  (а), DR4— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}/\text{Dox}/\text{Ol.Na@PEГ}$  (б), DR5— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na@PEГ}/\text{CP}$  (в).

сперсного магнетиту, синтезованого методом хемічної конденсації, одержане шляхом порівняння з ніклевим еталоном, становило  $284 \pm 8$  Гс [38].

Магнетний момент частинки  $m = M_{sp}V$ , де  $M_{sp}$  — спонтанна намагнетованість,  $V$  — об'єм частинки. Тоді  $m$  сферичної частинки магнетиту діаметром 9,76 нм (табл. 1, ансамбль М50) становить  $\cong 1,1 \cdot 10^{-16}$  Гс·см<sup>3</sup>. У порівнянні зі звичайною парамагнетною молекулою, магнетний момент якої дорівнює декільком Боровим магнетонам ( $\mu_B = 1,165 \cdot 10^{-19}$  Гс·см<sup>3</sup>),  $m$  частинки магнетиту на декілька порядків більше. За відсутності зовнішнього магнетного поля, магнетний момент сферичної частинки магнетиту за умови  $k_B T > KV$ , яка виконується при  $T = 300$  К для частинок діамет-



**Рис. 16.** Гістограма розподілу питомої намагнетованості в ансамблі з  $N = 217$  частинок.

**Fig. 16.** Specific magnetization distribution histogram in ensemble of  $N = 217$  particles.

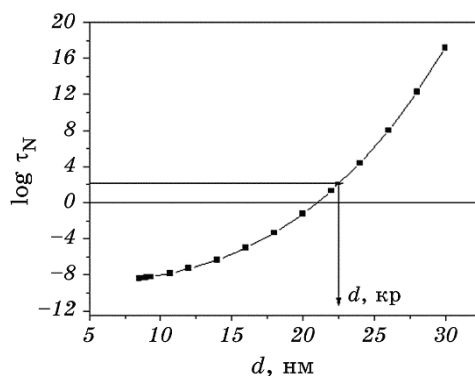
ром меншим, ніж 22,5 нм, що мають  $K = |K_1| < 1,13 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup> [36], здійснює обертальний броунівський рух, що характеризується середньою енергією  $k_B T$ . У випадку  $k_B T < KV$  магнетний момент направлений уздовж осі легкого магнетування і знаходиться в цьому стані час  $\tau_N$ . Встановлення теплової рівноваги в однодоменній частинці об'єму ( $V$ ) з константою одновісної кристалографічної анізотропії ( $K$ ) характеризується часом релаксації  $\tau_N$ , вираз для якого одержав Неель:

$$\tau_N = f_0^{-1} \exp(KV/(k_B T)), \quad (35)$$

де  $f_0$  — частотний фактор порядку  $10^9$ – $10^{13}$  Гц.

Залежність логарифма часу Неєлової релаксації сферичної частинки магнетиту ( $K = |K_1| = 1,1 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup>,  $f_0 = 10^9$  Гц) при  $T = 300$  К від її діаметра наведено на рис. 17. Наприклад, магнетний момент частинок діаметром у 8,3–10,3 нм, яких в ансамблі  $\cong 24\%$  характеризується  $\tau_N = 10^{-8,5}$ – $10^{-8,0}$  с. Критичний діаметер суперпарамагнетних частинок  $d_{кр}$  може бути визначений як діаметер таких частинок, для яких час релаксації дорівнює часу вимірювання  $t_{вим} \cong 100$  с. У дослідженому ансамблі при 300 К  $d_{кр} \cong 22,5$  нм (рис. 17). Автори [41] наводять значення  $d_{кр} = 23$  нм.

Температура, за якої виконується рівність  $k_B T = K_{eff} V$ , називається блокувальною. За блокувальної температури у 300 К ансамбль сферичних частинок магнетиту розмірами у 2–26 нм розбивається на дві групи: частинки діаметром  $< 7,8$  нм з магнетним моментом, що вільно обертається, і блоковані частинки діаметром  $> 7,8$  нм з моментом, фіксованим відносно кристалічної структури частинки.



**Рис. 17.** Залежність логарифму часу Неєлової релаксації від діаметра частинки.

**Fig. 17.** Dependence of the Neel relaxation time logarithm on diameter of a particle.

У таблиці 5 наведені параметри досліджених матеріалів: густина, питома намагнетованість наситу, масова частка магнетиту, коерцитивна сила і питома залишкова намагнетованість. Використані теоретичні підходи задовільно описують властивості систем. За ре-

**ТАБЛИЦЯ 5.** Густина ( $\rho$ ), питома намагнетованість наситу ( $\sigma_s$ ), масова частка магнетиту в матеріалі (НК) ( $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/m_{\text{мат}}$ ), намагнетованість наситу ( $M_s$ ), коерцитивна сила ( $H_c$ ), питома залишкова намагнетованість ( $M_r/M_s$ ).

**TABLE 5.** Density ( $\rho$ ), specific saturation magnetization ( $\sigma_s$ ), mass portion of magnetite in the material (NC) ( $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/m_{\text{mat}}$ ), saturation magnetization ( $M_s$ ), coercive force ( $H_c$ ), specific residual magnetization ( $M_r/M_s$ ).

№	Матеріал (НК)	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/m_{\text{мат}}$	$M_s$ , Гс	$H_c$ , Е	$M_r/M_s$
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,24	69,3 <sup>1)</sup> 68,8 ± 2,0	—	362,9 360,5	46,0 (±3%)	0,16
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Ol.Na + H <sub>2</sub> O (MP)	1,127	7,3 ± 0,2	0,106 ± 0,006	8,2	~0,0	0,00
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Ol.Na	2,290	25,0 ± 0,8	0,363 ± 0,018	57,1	69,0	0,08
3a	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Ol.Na + H <sub>2</sub> O	1,130	5,5 ± 0,2	0,080 ± 0,005	6,2	22,0	0,02
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Ol.Na/ЦП	3,320	29,8 ± 0,9	0,433 ± 0,026	98,9	56,0	0,11
4a	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Ol.Na/ЦП + H <sub>2</sub> O	1,560	15,1 ± 0,5	0,219 ± 0,013	23,6	19,0	0,13
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ГА/ДР	1,143	49,4 ± 1,6	0,718 ± 0,043	56,5	81,0	0,13
5a	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ГА/ДР + H <sub>2</sub> O	1,057	16,4 ± 0,5	0,238 ± 0,014	17,3	50,0	0,09

<sup>1)</sup>Розраховано за формулою (13).

зультатами магнетних мірянь з високою вірогідністю можна визначити розмірні параметри ансамблів наночастинок у складі магнетних рідин. Одержані результати можуть бути корисними при практичному застосуванні наноккомпозитів і магнетних рідин в онкотерапії, а також при налагодженні їх серійного виробництва.

Аналіза кривих магнетування НК ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na}@\text{ПЕГ}/\text{ЦП}$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}$ ), розподілених у твердій немагнетній матриці та у вигляді відповідної МР, уможливить визначити параметри частинок феримагнетика, їх стабілізаційного шару і дисперсійного середовища.

Коерцитивна сила водних колоїдів модифікованих наночастинок магнетиту складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na}/\text{ЦП}$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ДР}$  у порівнянні з ансамблями відповідних частинок, розподілених у твердій немагнетній матриці, зменшена. Це пов'язано з тим, що рівноважна орієнтація магнетних моментів частинок МР досягається шляхом обертання частинок відносно дисперсійного середовища. Такий механізм релаксації намагнетованості характеризується часом Броунової обертальної дифузії, який для частинок  $d > 17$  нм значно менший часу Неелової релаксації намагнетованості (рис. 18), характерного для частинок, розподілених у твердій матриці.

Крива магнетування МР складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na} + \text{H}_2\text{O}$  при  $H \cong 2$  кЕ має особливість, що не спостерігається для МР іншого складу. Особливість, ймовірно, зумовлено необоротною агрегацією частинок. Відсутність особливостей у іншого складу МР, ймовірно, пов'язана з різними характеристиками стабілізаційних шарів частинок.

Крива початкового магнетування дисперсної фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na}$  у твердій немагнетній матриці задовільно описується теоретичною кривою (рис. 14, *a*), одержаною як зважене середнє арифметичне намагнетованостей 217 частинок, розміри яких узяті з ПЕМ-зображення  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol.Na}$ . Одержані результати корисні для розробки нових типів і форм магнеточутливих носіїв онкологічних лікарських препаратів.

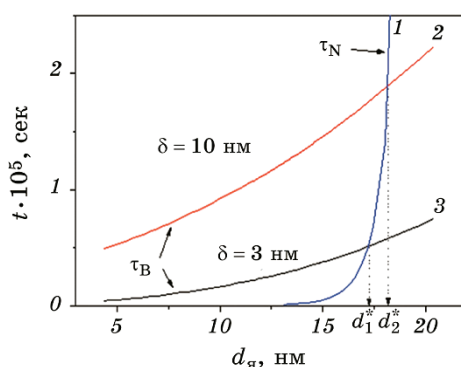
У МР при  $\tau_N \ll \tau_B$  магнетний момент частинки релаксує за Нееловим механізмом (внутрішній суперпарамагнетизм), а у випадку  $\tau_N \gg \tau_B$  — за Броуновим (зовнішній суперпарамагнетизм). Обидва механізми описують релаксацію моменту до рівноважного стану й призводять до однакової суперпарамагнетної поведінки за Лянжевеновим законом. Рівність характерних часів  $\tau_N = \tau_B$  визначає критичний розмір  $d^*$  для суперпарамагнетного стану частинки у рідині з в'язкістю  $\eta$ . Відмінною рисою суперпарамагнетної поведінки ансамблю частинок, крім відсутності гістерези, є прибілизне суміщення кривих магнетування, виміряних за різних температур  $T > T_B$ , виражених через  $H/T$ .

На рисунку 18 зображені розмірні залежності часу Неелевої релаксації магнетного моменту  $\tau_N$  ансамблю НЧ М20 (ядер частинок МР2, МР3 і МР4), розрахованого за Броуновою формулою [42]:  $\tau_N = \tau_0 \sigma^{-1/2} \exp \sigma$ , де  $\sigma = KV/(k_B T) \geq 2$  при  $K = |K_1| = 1,1 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup> і  $\tau_0$  — часом затухання Ларморової прецесії  $\approx 10^{-9}$  с, а також часом Броунової обертальної дифузії  $\tau_B$  колоїдних частинок МР2 і МР4 з оболонкою товщиною, відповідно 3,0 і 10,0 нм в середовищі з  $\eta$ , відповідно 1,14 і 0,91 мПа·с, при 300 К. Критичний розмір  $d^*$  суперпарамагнетного стану частинки у рідині з в'язкістю  $\eta$  (абсциса перетину кривих)  $\approx 17,2$  і 18,2 нм у МР2 і МР4 відповідно. У МР, що містять частинки з  $d < d^*$  (отже,  $\tau_N < \tau_B$ ) рівноважна орієнтація магнетних моментів установлюється переважно внаслідок внутрішнього суперпарамагнетизму, тобто час релаксації  $\approx \tau_N$ . Для порівняння  $d^*$  частинок заліза ( $K_1 \approx 4,8 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup>) і гексагонального кобальту ( $K_1 \approx 4,5 \cdot 10^6$  ерг/см<sup>3</sup>) у водному колоїді ( $\eta = 1$  мПа·с) дорівнює відповідно 8,5 і 4,0 нм при  $T \approx 300$  К і  $\eta = 1$  мПа·с [42].

Користуючись моделем (рис. 2), за результатами експериментальних вимірювань та розрахунків параметрів ансамблю наночастинок магнетика і сухих залишків магнетної рідини відповідного складу, визначали розміри шарів оболонки наноструктури М/МД/ЛП/СТ.

Розглянемо випадок, коли об'єми першого ( $V_1$ ), другого ( $V_2$ ), ...,  $n$ -го ( $V_n$ ) шарів пропорційні об'єму ядра ( $V_c$ ), тобто:

$$rV_c = V_1 = V_2 = \dots = V_n, \quad (36)$$



**Рис. 18.** Розмірні залежності часу Неелевої релаксації магнетного моменту  $\tau_N$  НЧ М20 (1) та часів Броунової обертальної дифузії  $\tau_B$  колоїдних частинок МР4 (2) і МР2 (3).

**Fig. 18.** Size dependences of the Neel relaxation time of magnetic moment  $\tau_N$  for M20 NP (1) and the Brown rotational diffusion times  $\tau_B$  for colloidal particles of MF4 (2) and MF2 (3).

де  $r > 0$ ,  $n = 1, 2, \dots, \infty$ .

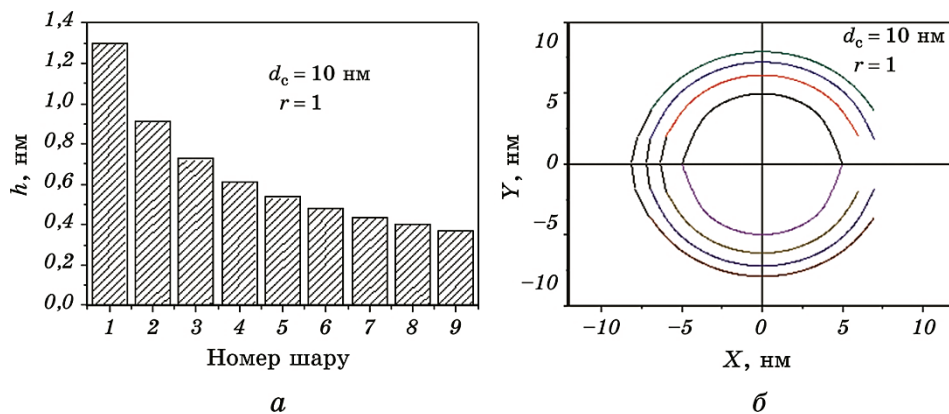
Тоді товщини першого ( $h_2$ ), другого ( $h_3$ ), ...,  $n$ -го ( $h_n$ ) шарів становитимуть:

$$\begin{aligned}
 h_2 &= \frac{d_c}{2} \left( 2^{\frac{1}{3}} - 1^{\frac{1}{3}} \right), h_3 = \frac{d_c}{2} \left( 3^{\frac{1}{3}} - 2^{\frac{1}{3}} \right), \\
 h_4 &= \frac{d_c}{2} \left( 4^{\frac{1}{3}} - 3^{\frac{1}{3}} \right), \dots, h_{n+1} = \frac{d_c}{2} \left( (n+1)^{\frac{1}{3}} - n^{\frac{1}{3}} \right),
 \end{aligned}
 \tag{37}$$

де  $d_c$  — діаметр ядра.

На рисунку 19, *а* показано залежність товщини шару від номеру шару, розраховану за формулами (36), для перших дев'ятох шарів на ядрі діаметром 10 нм за умови (35) при  $r = 1$ . На рисунку 19, *б* зображено поперечний переріз частинки НК, яка складається з ядра і трьох шарів за умови (35) при  $r = 1$  і  $d_c = 10$  нм.

З рисунка 19, *а* видно, що наступні шари після четвертого мають товщину  $< 0,6$  нм. Із наведеного розгляду можна зробити важливий для медичних застосувань висновок: лікарський препарат в структурі НК типу ядро-оболонка бажано розміщувати не далі 4-го шару.



**Рис. 19.** Залежність товщини перших дев'ятох шарів навколо ядра діаметром у 10 нм від номера шару за умови рівності об'ємів кожного із шарів об'єму ядра (*а*); поперечний переріз частинки нанокompозиту, яка складається з ядра і трьох шарів за умови рівності об'ємів кожного із шарів об'єму ядра (*б*).

**Fig. 19.** Dependence of the thickness of the first nine layers around a core with diameter of 10 nm on the number of layer under the condition of volumes of every layer are equal to volume of the core (*a*); cross section of NC particle consisted of the core and three layers in the condition of volumes of each layer are equal to volume of the core (*b*).

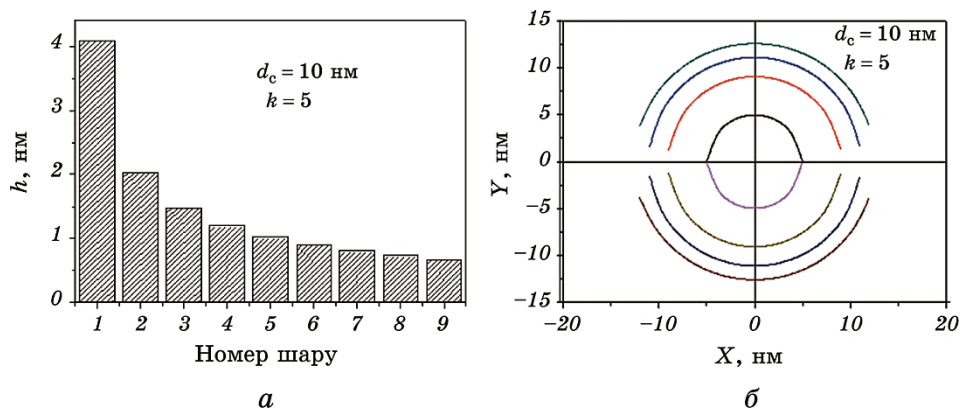
У випадку, наприклад, п'ятикратного перевищення об'ємами шарів об'єму ядра (умови (35) при  $r = 5$ ) товщини першого ( $h_2$ ), другого ( $h_3$ ), ...,  $n$ -го ( $h_n$ ) шарів становитимуть:

$$\begin{aligned} h_2 &= \frac{d_c}{2} \left( 6^{\frac{1}{3}} - 1^{\frac{1}{3}} \right), h_3 = \frac{d_c}{2} \left( 11^{\frac{1}{3}} - 6^{\frac{1}{3}} \right), \\ h_4 &= \frac{d_c}{2} \left( 16^{\frac{1}{3}} - 11^{\frac{1}{3}} \right), \dots, h_{n+1} = \frac{d_c}{2} \left( (rn + 1)^{\frac{1}{3}} - (rn - r + 1)^{\frac{1}{3}} \right). \end{aligned} \quad (38)$$

На рисунку 20, а показано залежність товщини шару від номеру шару, розраховану за формулами (36), для перших дев'ятох шарів на ядрі діаметром у 10 нм за умов (35) при  $r = 5$ . На рисунку 20, б зображено поперечний переріз частинки НК, яка складається з ядра і трьох шарів за умови п'ятикратного перевищення об'ємами шарів об'єму ядра.

З рисунку 20, а видно, що наступні шари після четвертого мають товщину  $< 1$  нм.

Оскільки намагнетованість НК при збільшенні розміру оболонки різко спадає, результати рис. 19, 20 є важливими з точки зору медичних застосувань наноструктур типу ядро-оболонка: вони дають уявлення стосовно взаємозв'язку магнетних властивостей НК та їх цільовим призначенням (зокрема можливостями вико-



**Рис. 20.** Товщини перших дев'яти шарів ядра діаметром у 10 нм за умови рівності їх об'ємів і п'ятикратного перевищення об'ємом шару об'єму ядра (а), геометричні параметри ядра і трьох шарів за умов (35) при  $r = 5$  (б).

**Fig. 20.** Thicknesses of the first nine layers of the core with diameter of 10 nm under the condition of their volumes are equal and the volume of a layer five times exceeds the volume of the core (а), geometric parameters of the core and three layers in the conditions (35) at  $r = 5$  (б).



нання певних функцій, наприклад, «ступенем завантаження» їх медичним препаратом, тощо).

За умов (35) середня густина складної оболонкової частинки буде становити:

$$\rho_m = \frac{\rho_c r^{-1} + \sum_1^n \rho_i}{r^{-1} + n}, \quad (39)$$

де  $\rho_c$  — густина ядра,  $r = V_i/V_c$  — відношення об'єму шару до об'єму ядра,  $n = 1, 2, \dots, \infty$  — кількість шарів,  $\rho_i$  — густина  $i$ -го шару  $n$ -оболонкової частинки.

Формула (37) не містить розмірних параметрів, а отже, середня густина складної оболонкової частинки буде дорівнювати середній густині ансамблю частинок НК з будь-яким розподілом ядер за діаметрами.

Питома намагнетованість насичення ансамблю частинок наноккомпозиту

$$\sigma_s^{NC} = \frac{\rho_c M_s^{\text{bulk}} \frac{\pi}{6} \sum_1^k p_i (d_i - 2h_1)^3}{\rho_m \frac{\pi}{6} \sum_1^k p_i (d_i + 2\delta_n)^3}, \quad (40)$$

де  $M_s^{\text{bulk}}$  — намагнетованість насичення масивного магнетика,  $k$  — кількість інтервалів варіаційного ряду діаметрів, густина вірогідності діаметрів ядер НК (розраховується за формулою (15)),  $\rho_m$  — середня густина ансамблю частинок НК,  $\delta_n = h_2 + h_3 + \dots + h_n$  товщина  $n$ -шарової оболонки.

З формул (36) слідує:

$$h_2 + h_3 + \dots + h_n = \frac{d_i}{2} \left[ (rn + 1)^{\frac{1}{3}} - 1 \right], \quad (41)$$

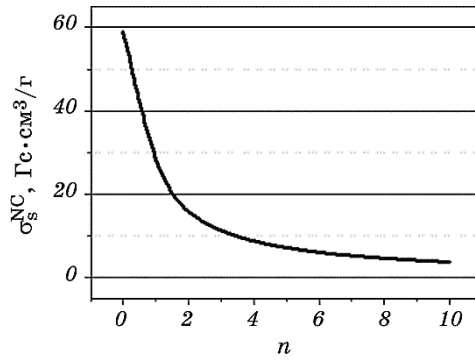
$$D_i = d_i + 2(h_2 + h_3 + \dots + h_n) = d_i (rn + 1)^{\frac{1}{3}}. \quad (42)$$

Підставивши в (40) вирази (39) і (42), одержимо:

$$\sigma_s^{NC} = \frac{M_s^{\text{bulk}}}{\rho_c + r \sum_1^n \rho_i} \frac{\sum_1^k p_i (d_i - 2h_1)^3}{\sum_1^k p_i d_i^3}. \quad (43)$$

Для магнетиту  $M_s^{\text{bulk}}$  (300 К)  $\approx 471$  Гс [40], для ансамблю М20 (табл. 1) при  $h_1 \approx 0,83$  нм величина  $\sum_1^k p_i (d_i - 2h_1)^3 / \sum_1^k p_i d_i^3 \approx 0,65$ ,  $\rho_c \approx 5,18$  г/см<sup>3</sup>.

На рисунку 21 показано залежність питомої намагнетованості



**Рис. 21.** Залежність питомої намагнетованості наситу ансамблю частинок НК від кількості шарів на поверхні частинок. Ядра магнетиту логнормально розподілені (2,34, 0,28), об'єми шарів однакові і п'ятикратно ( $r = 5$ ) перевищують об'єми ядер, густини шарів однакові —  $\rho_l = 1,5$  г/см<sup>3</sup>.

**Fig. 21.** Dependence of specific saturation magnetization of ensemble of NC particles on the quantity of layers on a surface of particles. The cores of magnetite are lognormally distributed (2.34, 0.28), the volumes of layers are equal and five times ( $r = 5$ ) exceed the volumes of cores, densities of layers are equal— $\rho_l = 1.5$  g/cm<sup>3</sup>.

наситу ансамблю частинок НК від кількості шарів на їх поверхні. Ядра магнетиту логнормально розподілено (2,34, 0,28), об'єми шарів однакові та п'ятикратно ( $r = 5$ ) перевищують об'єми ядер, густини шарів однакові й становлять 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Питома поверхня ансамблю частинок НК за умови рівності об'ємів шарів на частинках становитиме:

$$S_s^{\text{NC}} = \frac{6 \sum_1^k p_i D_i^2}{\rho_m \sum_1^k p_i D_i^3}. \quad (44)$$

Підставивши в (44) вирази (39) і (42), одержимо:

$$S_s^{\text{NC}} = 6 \frac{(1 + nr)^{\frac{2}{3}} \sum_1^k p_i d_i^2}{\rho_c + r \sum_1^n \rho_i \sum_1^k p_i d_i^3}. \quad (45)$$

Зауважимо, що для ядер магнетика, наприклад ансамблю M20 (табл. 1),  $S^{\text{M}} = 6 \sum_1^k p_i d_i^2 / \sum_1^k p_i d_i^3$  — площа поверхні на одиницю об'єму (де густина ймовірності  $p_i$  розраховується за формулою (15)) становить 0,48546 нм<sup>-1</sup>. Якщо площу поверхні на одиницю об'єму розрахувати за середнім значенням  $d_0 = 10,87$  нм, тоді її значення  $S^{\text{M}} = 6/d_0$  становитиме 0,55658 нм<sup>-1</sup>, що на  $\approx 15\%$  біль-

ше попереднього значення.

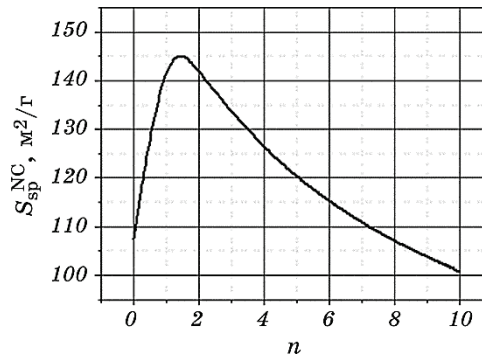
На рисунку 22 показано залежність питомої поверхні ансамблю частинок НК від кількості шарів на їх поверхні. Ядра магнетиту логнормально розподілені (2,34, 0,28), об'єми шарів однакові і у п'ять разів ( $r = 5$ ) перевищують об'єми ядер; густини шарів однакові і становлять  $1,5 \text{ г/см}^3$ .

З рисунку 22 випливає, що ансамбль логнормально розподілених (2,34, 0,28) НЧ магнетиту і ансамбль частинок структури ядро–оболонка з логнормально розподіленими (2,34, 0,28) ядрами НЧ магнетиту і оболонкою, яка складається з восьми шарів слабомагнетного матеріялу, мають однакову питому поверхню. З іншого боку, питома намагнетованість наситу таких ансамблів відрізняється в  $\approx 12$  разів (рис. 21).

Розділивши вираз (43) на вираз (45), одержуємо зв'язок між питомими намагнетованістю наситу і поверхнею ансамблю частинок НК:

$$\sigma_s^{\text{NC}} = S_{sp}^{\text{NC}} \frac{M_s^{\text{bulk}}}{6(1 + nr)^{2/3}} \frac{\sum_1^k p_i (d_i - 2h_1)^3}{\sum_1^k p_i d_i^2}. \quad (46)$$

Формулу (46) можна переписати у вигляді, коли у правій частині знаходяться величини, які можна виміряти, а в лівій — кількість і геометричні параметри оболонок:



**Рис. 22.** Залежність питомої поверхні ансамблю частинок НК від кількості шарів на частинках. Ядра магнетиту логнормально розподілені (2,34, 0,28), об'єми шарів однакові і п'ятикратно ( $r = 5$ ) перевищують об'єми ядер, густини шарів однакові —  $\rho_l = 1,5 \text{ г/см}^3$ .

**Fig. 22.** Dependence of specific surface area of ensemble of NC particles on the quantity of layers on particles. The cores of magnetite are lognormally distributed (2.34, 0.28), the volumes of layers are equal and five times ( $r = 5$ ) exceed the volumes of cores, densities of layers are equal  $\rho_l = 1.5 \text{ g/cm}^3$ .

$$(1 + nr)^{2/3} = \frac{S_{sp}^{NC}}{6} \frac{M_s^{bulk}}{\sigma_s^{NC}} \frac{\sum_1^k p_i (d_i - 2h_1)^3}{\sum_1^k p_i d_i^2}. \quad (47)$$

Значимо, що формула (47) є вірною за виконання умов (36).

У випадку коли товщини шарів першого ( $h_2$ ), другого ( $h_3$ ), ...,  $n$ -го ( $h_{n+1}$ ) шарів є величинами постійними (тобто незалежними від діаметру НЧ магнетика) густина однооболонкової НК-частинки  $i$ -го інтервалу діаметра ядра (згідно з моделлю; рис. 2) складає

$$\rho_i^{12} = \alpha_2 \rho_1 + (1 - \alpha_2) \rho_2, \quad \alpha_2 = [d_i / (d_i + 2h_2)]^3, \quad (48)$$

двооболонкової —

$$\rho_i^{123} = \alpha_3 \rho_i^{12} + (1 - \alpha_3) \rho_3, \quad \alpha_3 = \left( \frac{d_i + 2h_2}{d_i + 2h_2 + 2h_3} \right)^3, \quad (49)$$

триоболонкової —

$$\rho_i^{1234} = \alpha_4 \rho_i^{123} + (1 - \alpha_4) \rho_4, \quad \alpha_4 = \left( \frac{d_i + 2h_2 + 2h_3}{d_i + 2h_2 + 2h_3 + 2h_4} \right)^3, \quad (50)$$

$n$ -оболонкової —

$$\rho_i^{1234\dots n+1} = \alpha_{n+1} \rho_i^{123\dots n} + (1 - \alpha_{n+1}) \rho_{n+1},$$

$$\alpha_{n+1} = \left( \frac{d_i + 2h_2 + 2h_3 + \dots + 2h_n}{d_i + 2h_2 + 2h_3 + 2h_4 + \dots + 2h_{n+1}} \right)^3. \quad (51)$$

У (48)–(51)  $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$  — густина компонентів М, МД, ЛП і СТ відповідно;  $\rho_i^{12}, \rho_i^{123}, \rho_i^{1234}$  — густина частинки  $i$ -го інтервалу розмірів ядра складу М/МД, М/МД/ЛП і М/МД/ЛП/СТ відповідно,  $\rho_i^{123\dots n+1}$  — густина  $n$ -оболонкової частинки  $i$ -го інтервалу розмірів ядра складу 1/2/3/.../ $n + 1$ .

При розрахунках вважали, що товщини шарів МД, ЛП, СТ були величинами постійними і не залежали від діаметру НЧ магнетика, розподіл за розмірами вихідних НЧ магнетика і в сухих залишках був ідентичним.

Об'єми НЧ магнетика розподілені у більшості випадків [17] логнормально. Середня густина ансамблю логнормально розподілених за об'ємами НЧ магнетика становить:

$$\rho_{me} = \frac{\sum_{i=1}^k p_i \rho_i^{1234} [d_i + 2(h_2 + h_3 + \dots + 2h_{n+1})]^3}{\sum_{i=1}^k p_i [d_i + 2(h_2 + h_3 + \dots + 2h_{n+1})]^3}, \quad (52)$$

де  $p_i$  — густина ймовірності, розрахована за формулою (14),  $k$  — кількість інтервалів варіаційного ряду діаметрів.

Масову концентрацію магнетика в ансамблі частинок НК-структури М/МД/ЛП/СТ розраховували за формулою

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{calc}} = \frac{\rho_1 \sum_{i=1}^k p_i d_i^3}{\sum_{i=1}^k p_i \rho_i^{1234} [d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4 - h_1)]^3}, \quad (53)$$

а питому площу поверхні ансамблю частинок НК — за формулою

$$S_{sp}^{\text{calc}} = 6 \frac{\sum_{i=1}^k p_i [d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4)]^2}{\sum_{i=1}^k \rho_i^{1234} [d_i + 2(h_2 + h_3 + h_4)]^3}. \quad (54)$$

Експериментальне значення масової концентрації магнетика в ансамблі частинок НК-структури М/МД/ЛП/СТ становить:

$$m_M^{\text{exp}} = \sigma_s^{\text{СЗМ/МД/ЛП/СТ}} / \sigma_s^{\text{М}} (\pm 2,5\%), \quad (55)$$

де  $\sigma_s^{\text{СЗМ/МД/ЛП/СТ}}$  та  $\sigma_s^{\text{М}}$  — питомі намагнетованості насичення сухого залишку МР з дисперсним наповнювачем М/МД/ЛП/СТ і НЧ магнетика відповідно.

#### 4.2. Магнетна рідина за відсутності магнетного поля

У полідисперсних системах ДСР встановлюється для кожної фракції частинок варіаційного ряду діаметрів  $d_i$ . Із закону розподілу (32) частинок об'ємом  $V_m$  і густиною  $\rho_m$  за висотою посудини у несучій рідині густиною  $\rho_{\text{car}}$  одержуємо гіпсометричну висоту для частинок з діаметром ядра  $d_i$ :

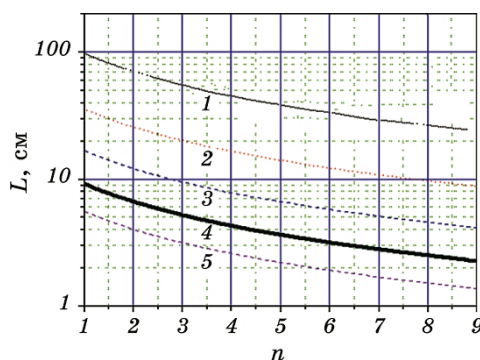
$$\hat{H}_{(d/\delta)_i} = \frac{6k_B T}{\pi [d_i + 2(h_2 + h_3 + \dots + h_{n+1})]^3 (\rho_i^{123\dots n+1} - \rho_{\text{car}}) g}, \quad (56)$$

де  $\rho_i^{123\dots n+1}$  розраховували за формулами (51).

За умов (36) гіпсометрична висота монодисперсного колоїду становить:

$$\hat{H} = 6k_B T \left\{ \pi d^3 (rn + 1) \left( \frac{\rho_c r^{-1} + \sum_1^n \rho_i}{r^{-1} + n} - \rho_{\text{car}} \right) g \right\}^{-1}. \quad (57)$$

На рисунку 23 показано залежності гіпсометричних висот водних колоїдів частинок магнетиту різних діаметрів від кількості шарів на частинках, розраховані за формулою (57). Об'єми шарів



**Рис. 23.** Залежності гіпсометричних висот водних колоїдів частинок магнетиту різних діаметрів від кількості шарів на частинках, розраховані за формулою (57). Об'єми шарів однакові і п'ятикратно ( $r = 5$ ) перевищують об'єми ядер, густини шарів однакові і становлять  $1,5 \text{ г/см}^3$ .

**Fig. 23.** Dependences of hypsometric heights of aqueous colloids of magnetite particles of various diameters on the quantity of layers on particles, calculated by formula (57). The volumes of layers are equal and five times ( $r = 5$ ) exceed the volumes of cores, densities of layers are equal  $1.5 \text{ g/cm}^3$ .

однакові і п'ятикратно ( $r = 5$ ) перевищують об'єми ядер, густини шарів ( $\rho_l$ ) однакові і становлять  $1,5 \text{ г/см}^3$ .

Експериментально встановлено, що гіпсометрична висота монодисперсного, з діаметром НЧ  $\approx 8 \text{ нм}$  гідрозоля золота при  $293 \text{ К}$  дорівнює  $\approx 8,6 \text{ см}$ . Розрахункове значення за формулою (56) при  $\rho_i^{123\dots n+1} = 19,3 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{сар}} = 1,0 \text{ г/см}^3$  складає  $8,8 \text{ см}$ .

Порядок величини часу встановлення ДСР ( $t_b$ ) в МР1–МР5 обчислювали за формулою  $t_b = H_m^2 / D_{\text{дифф}}$  [43], де  $H_m$  — середню гіпсометричну висоту розраховували за формулою (56), коефіцієнт дифузії  $D_{\text{дифф}}$  — за формулою Айнштайна–Стокса. Остання може бути застосована у випадку великих молекул в розчиннику з низькою молекулярною масою:

$$D_{\text{дифф}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}, \quad (58)$$

де  $\eta$  — динамічна в'язкість  $D = d + 2(h_2 + h_3 + \dots + h_n)$  — діаметр частинки НК.

Динамічну в'язкість  $\eta$  МР1, МР2 і МР5 визначали за допомогою лабораторного віскозиметра (час витікання рідини через скляний капіляр діаметром  $0,2 \text{ мм}$  становив порядку  $300 \text{ с}$ ), а також згідно експериментальних даних, використаних у [30, 42]. Значення  $\eta$  розбавлених МР3 і МР4 розраховували за формулою Айнштайна:  $\eta / \eta_0 = 1 + 5\phi/2$ , де  $\eta_0$  — динамічна в'язкість несучої рідини ( $\eta_0$  води становить  $0,890 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  за температури у  $25^\circ\text{C}$ ). Оціночні значення  $t_b$

в МР1–МР5 становлять від вісьмох років і вище (табл. 3). Цей факт був обґрунтованим тим, що для розрахунків кривих магнетування МР використовували полігони частот статистично розподілених у несучій рідині частинок з ядрами М20 і М50.

Густину МР визначали методом гідростатичного зважування. Об'ємну концентрацію  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в МР розраховували за намагнетованістю  $\phi_M = M_\infty/M_s$ , де  $M_\infty$  і  $M_s$  — намагнетованість наситу МР і наночастинок магнетиту (НЧМ) відповідно, що були одержані шляхом представлення експериментальних значень намагнетованості в залежності від  $H^{-1}$  (рис. 4). Об'ємну концентрацію твердої фази в МР визначали також за її густиною [44]:

$$\rho_{\text{MP}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}\phi_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_{\text{НЧМ/мод}}\phi_{\text{НЧМ/мод}} + \rho_{\text{лік/ст}}(1 - (\phi_{\text{H}_2\text{O}} + \phi_{\text{НЧМ/мод}})), \quad (59)$$

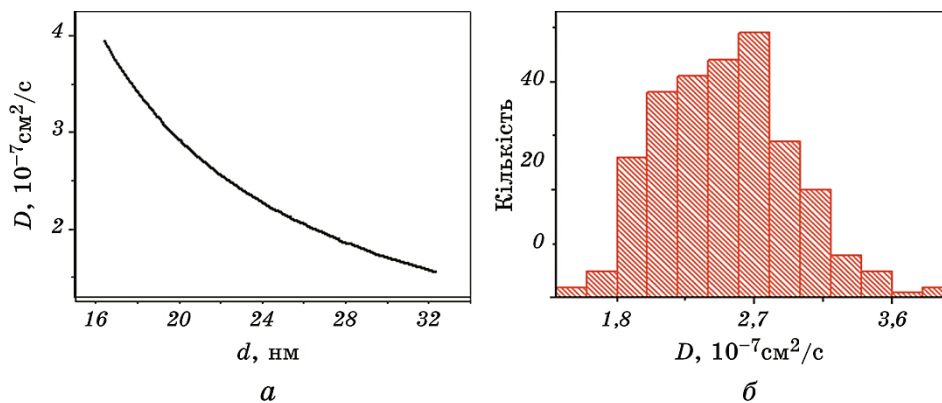
де  $\rho_{\text{MP}}$ ,  $\rho_{\text{НЧМ/мод}}$ ,  $\rho_{\text{лік/ст}}$  і  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  — густина МР, модифікованого магнетного носія, лікарського і стабілізуючого шару та рідкої основи відповідно,  $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$  і  $\phi_{\text{НЧМ/мод}}$  — об'ємна концентрація рідкої основи і модифікованого магнетного носія відповідно.

У випадку рівності густин рідких компонент МР  $\rho_{\text{лік/ст.}} \approx \rho_{\text{H}_2\text{O}}$  (59) набуває вигляду:

$$\phi_{\text{НЧМ/мод}} = (\rho_{\text{MP}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}})/[\rho_{\text{мод}} - \alpha(\rho_{\text{НЧМ}} - \rho_{\text{мод}}) - \rho_{\text{H}_2\text{O}}], \quad (60)$$

де  $\alpha = [d_0/(d_0 + 2h_{\text{мод}})]^3$ .

На рисунку 24 наведено залежність коефіцієнта дифузії від діаметра колоїдної частинки (а) і його розподіл (б) в МР1. На вставках



**Рис. 24.** Залежність коефіцієнтів дифузії від діаметра колоїдної частинки в МР1, на вставках — розподіл коефіцієнтів дифузії в МР1.

**Fig. 24.** Dependence of diffusion coefficients on diameter of colloidal particle in MF1, on insertions—distribution of diffusion coefficients in MF1.

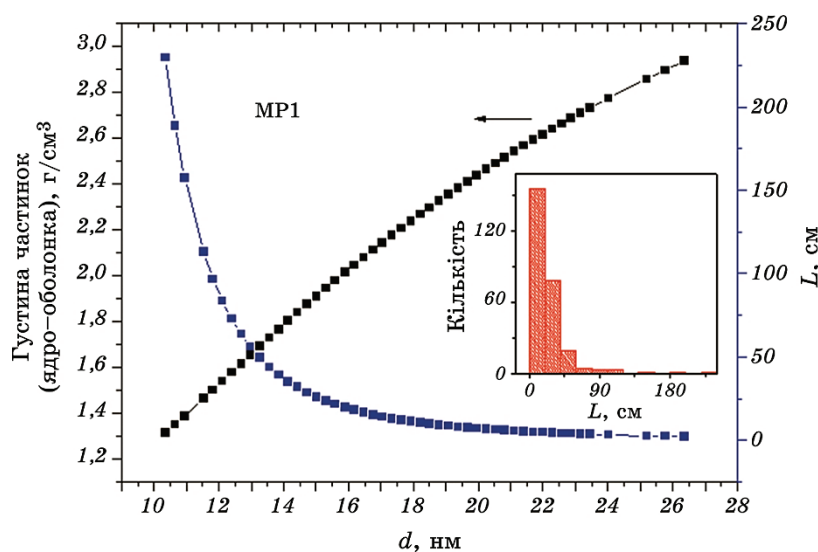
дано розподіл коефіцієнтів дифузії і гіпсометричних висот для МР1. Геометричні параметри колоїдних частинок наведено в табл. 2. Наприклад, густину частинок НК складу М20/ГА/ДР/ОІ. Na@ПЕГ в ансамблі М20, що містить  $N = 271$  частинок, розраховували за формулами (48)–(52) при  $\rho_{\text{НКЧМ}} = \rho_{\text{М20}} \approx 5,18 \text{ г/см}^3$  [45],  $\rho_{\text{мод}} = \rho_{\text{ГА}} \approx 2,71 \text{ г/см}^3$  [36],  $\rho_{\text{лік}} = \rho_{\text{ДР}} \approx 1,00 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{ст}} = \rho_{\text{ОІ.Na@ПЕГ}} \approx 1,18 \text{ г/см}^3$  (визначена експериментально),  $h_{\text{ГА}} \approx 4 \text{ нм}$ ,  $h_{\text{ДР}} \approx 3 \text{ нм}$ ,  $h_{\text{ОІ.Na@ПЕГ}} \approx 3 \text{ нм}$ .

На рисунку 25 дано залежності густини і гіпсометричної висоти від діаметра колоїдної частинки, а також розподіл гіпсометричних висот в МР1.

На рисунку 26 зображено залежності густини і гіпсометричної висоти від діаметра колоїдної частинки, а також розподіл гіпсометричних висот в МР4.

Середні значення питомої намагнетованості насичу та питомої поверхні ансамблю нанокompatитних частинок з ядром  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (НКЧМ) визначали за формулами:

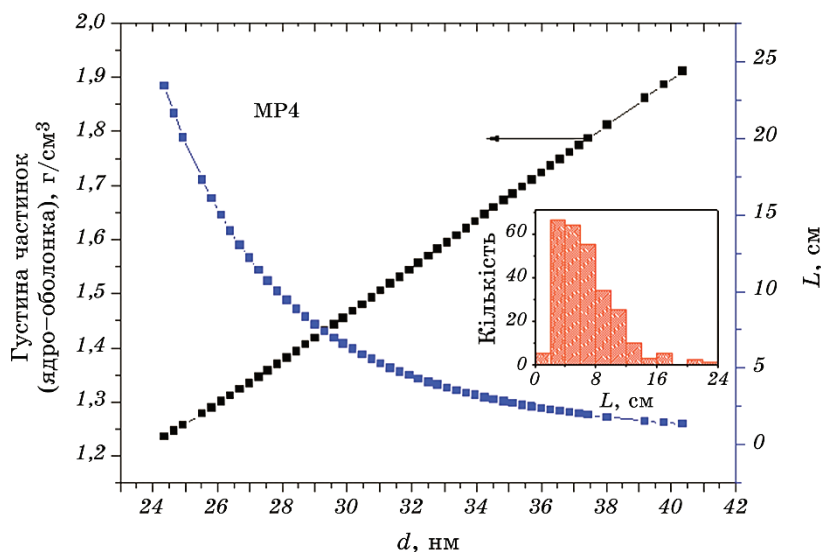
$$\langle \sigma_s^{\text{НКЧМ}} \rangle = \sigma_s^{\text{НКЧМ}} \frac{\rho_{\text{НКЧМ}}}{\rho_{\text{НКЧМ}}} \frac{\sum_{i=1}^N d_i^3}{\sum_{i=1}^N (d_i + 2\delta)^3}, \quad (61)$$



**Рис. 25.** Залежності густини та гіпсометричної висоти від діаметра колоїдної частинки в МР1.

**Fig. 25.** Dependences of density and hypsometric height on diameter of colloidal particle in MF1.





**Рис. 26.** Залежності густини і гіпсометричної висоти від діаметра колоїдної частинки в МР4.

**Fig. 26.** Dependences of density and hypsometric height on diameter of colloidal particle in MF4.

$$\langle S_{\text{yd}} \rangle = 6 \frac{\sum_{i=1}^N (d_i + 2\delta)^2}{\sum_{i=1}^N \rho_i (d_i + 2\delta)^3}. \quad (62)$$

Методом магнетної гранулометрії [27, 28] при заданих законах розподілу частинок за розмірами та їхніх магнетних параметрах, зокрема, намагнетованості насичу матеріялу частинок і товщини знемагнетованого шару, за кривою магнетування МР знаходили розподіл за розмірами НЧМ в колоїді. Для аналізу кривих магнетування МР застосовували рівняння [28]:

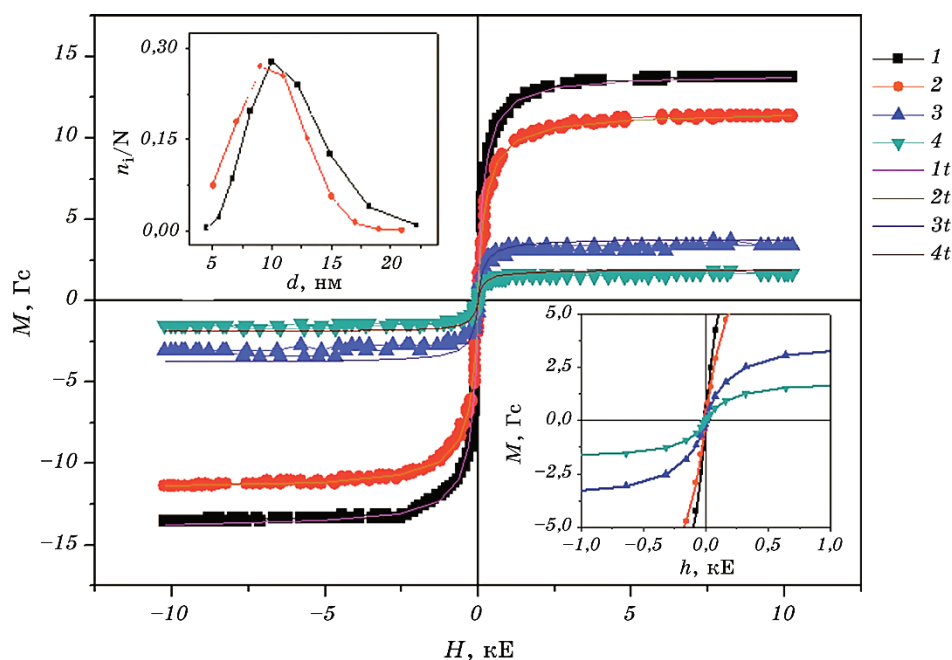
$$\frac{M(H)}{\varphi_p M_s} = \sum_{i=1}^k n_i (d_i - 2h_1)^3 L \left( \frac{M_s H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (d_i - 2h_1)^3 \right) / \sum_{i=1}^k n_i d_i^3, \quad (63)$$

де  $d_i$  і  $n_i$  — діаметер і кількість частинок магнетиту в  $i$ -й фракції відповідно, які визначали за гістограмою,  $h_1$  — товщина твердого немагнетного шару;  $L(\xi) \equiv \text{cth}\xi - 1/\xi$  — Лянжевеніа функція. Інтервальну частоту  $n_i/N$ , що відноситься до середини  $k$ -го інтервалу, розраховували за формулою:  $n_i = h N f(t) / \sigma_{\text{ln}d}$ , де  $t = [(\text{ln}d)_i - (\text{ln}d)_0] / \sigma_{\text{ln}d}$ ,  $(\text{ln}d)_i = \text{ln}d_{\text{min}} + (2i - 1)h/2$ . Діаметер частинки магнетиту в  $i$ -й фра-

кції  $d_i = \exp(\ln d_i)$ . В якості ширини інтервалу ( $h = 0,2$ ) вибирали найближчий нескладний дріб числа  $(\ln d_{\max} - \ln d_{\min}) / (1 + 3,322 \lg N) \approx 0,1894$  (Стерджесова формула).

На рисунку 27 показано петлі гістерези МР1–МР4 (1–4), а також теоретичні залежності ( $1t$ – $4t$ ), одержані за формулою (15) з використанням полігонів частот НЧМ-20 для МР1, МР3, МР4 і НЧМ-50 для МР2. Товщину знемагнетованого шару брали рівною значенню постійної ґратниці магнетиту ( $a_0 = 0,8395$  нм). Суміщення кривих свідчить про збіг експериментальних і заданих параметрів.

Частина магнетиту, не стабілізованого олеатом натрію, і зразки ( $\cong 50$  мл) з водних МР1–МР4 просушували в умовах, близьких до стандартних, і одержували відповідно (НЧМ-20, НЧМ-50) та сухі залишки (СЗ1–СЗ4). НЧМ чи СЗ розподіляли в матриці з парафіну (для запобігання міжчастинкової взаємодії) з  $\varphi =$



**Рис. 27.** Петлі гістерези МР1–МР4 (1–4) і залежності, одержані за формулою (63) ( $1t$ – $4t$ ) з використанням відповідних полігонів частот. На вставках показано: верхній — полігони частот НЧМ-20 (1) і НЧМ-50 (2), нижній — початкова ділянка кривих магнетування.

**Fig. 27.** Hysteresis loops for MF1–MF4 (1–4) and dependences obtained by formula (63) ( $1t$ – $4t$ ) with the use of corresponding frequency polygons. On insertions shown: upper—polygons of frequencies for NPM-20 (1) and NPM-50 (2), lower—the starting part of magnetization curves.

$= m_{\text{СЗ}}/m_{\text{парафін}} \cong 0,1$ . Згідно експериментальних кривих (рис. 14) коерцитивні сили ( $H_c$ ) водних МР1–МР4 становлять 2–3 Е. НЧМ і СЗ, розподілені у твердій немагнетній матриці, характеризуються  $H_c = 65\text{--}70$  Е (рис. 15).

Коерцитивна сила розподілених у твердій немагнетній матриці НЧМ і сухих залишків МР, ймовірно, зумовлена чи незначною кількістю достатньо великих частинок діаметром  $d > 21$  нм, чи/і агрегатами частинок, об'єднаних диполь-дипольною взаємодією.

#### 4.3. МІНІМАЛЬНИЙ РОЗМІР ДОМЕНІВ

В якості дисперсної фази МР використовують частинки феро- чи феримагнетиків (табл. 6), що належать до сильномагнетних речовин і намагнетовуються в порівняно слабких полях ( $H = 1\text{--}100$  Е).

У випадку дуже малих розмірів зразків необхідно враховувати квантовий фактор кооперативного явища феромагнетизму. Якщо лінійні розміри феромагнетного зразка становлять  $l_0$ , то, згідно співвідношення невизначеностей, електрон в об'ємі зразка характеризується невизначеностями за імпульсом ( $\Delta p$ ) і енергією ( $\Delta \epsilon_0$ ) не меншими, ніж  $\hbar/l_0$  і  $0,5(\Delta p)^2/m_0 = 0,5(\hbar/l_0)^2/m_0$ , відповідно, де  $l_0$  — мінімальний розмір зразка, в якому можливе впорядкування магнетних моментів,  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$  ерг·с — приведена Планко-

**ТАБЛИЦЯ 6.** Мінімальні розміри однодоменних частинок феромагнетних металів, магнетиту, магеміту та фериту кобальту.

**TABLE 6.** Minimal sizes of single-domain particles of ferromagnetic metals, magnetite, maghemite and cobalt ferrite.

Елемент, сполука	Атомна, молекулярна маса, а.о.м.	$\theta_f$ , К	$T_{\text{топ}}$ , К	$l_0$ , нм
Fe	26	1043	1812	0,7
Co	27	1604	1767	0,5
Ni	28	631	1728	0,8
Gd	64	293	1585	1,2
Tb	65	223	1629	1,4
Ho	67	20	1743	4,7
Er	68	20	1795	4,7
Tm	69	38	1818	3,4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	858	1864–1870	0,7
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	950	1903	0,7
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [48]	—	793 [40]	1570	0,88

ва стала,  $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-28}$  г — маса спокою електрона.

Прирівнюючи нульову енергію [46]  $\Delta\varepsilon_0$  обмінній енергії чи енергії магнетного впорядкування  $A = k_B\theta_f$ , де  $\theta_f$  — феромагнетна точка Кюрі, можна визначити критичний лінійний розмір  $l_0$  феромагнетного зразка, при якому в силу розупорядкувальної дії  $\Delta\varepsilon_0$  (аналогічній дії теплового руху) феромагнетизм зникає при любых температурах. Тоді для частинок розміру

$$l < l_0 \cong \sqrt{\hbar^2 / (2m_0 k_B \theta_f)} \quad (64)$$

феро- чи феримагнетизм зникає, частинка стає парамагнетною [47].

Мінімальні розміри однодомених частинок феромагнетних металів, магнетиту, магеміту і фериту кобальту, в яких можливий впорядкований стан магнетних моментів, розраховані за формулою (64), наведено в табл. 6.

#### 4.3.1. Умова абсолютної однодоменности

Для кожного феро- і феримагнетика існує критичний розмір ( $d_{кр}$ ), нижче якого його частинки стають однодоменими. За кімнатної температури  $d_{кр}$ , визначений експериментально для феромагнетиків заліза, ніклю та кобальту, становлять відповідно 14–18 нм [49],  $\cong 78$  нм і  $\cong 20$  нм [50], а для феримагнетика  $Fe_3O_4$  —  $\geq 50$  нм [46]. Детальніше це питання висвітлено в [30].

#### 4.4. Намагнетованість наситу феро- та феримагнетних наночастинок

Значення намагнетованості наситу понижується при зменшенні розмірів феро- і феримагнетних частинок [39]. Монокристал магнетиту за температури у 300 К характеризується  $\sigma_s \cong 92$  Гс·см<sup>3</sup>/г, що прямує до величини  $\cong 98$  Гс·см<sup>3</sup>/г при  $T \rightarrow 0$  К [40]. У [28, 30] показано, що НЧ  $Fe_3O_4$  з  $d < 50$  нм за температури у 300 К є абсолютно однодоменими (намагнетованість частинки при будь-яких значеннях і напрямках магнетного поля залишається однорідною по всьому її об'єму), а також проведено літературну аналізу й одержано підгінну криву намагнетованості наситу монодисперсій магнетиту  $M_s(d)$ , справедливу в області  $4 \text{ нм} \leq d \leq 40$  нм, — формула (12).

На рисунку 16 було наведено розподіл частинок за  $\sigma_s$ . Найдрібніші мають  $\sigma_s \cong 14,8$  Гс·см<sup>3</sup>/г, найбільша кількість частинок —  $\sigma_s \cong 54,7$  Гс·см<sup>3</sup>/г, незначна кількість найбільших частинок —  $\sigma_s \cong 85,1$  Гс·см<sup>3</sup>/г. З'являються дві групи частинок: з середнім значенням  $\sigma_s \cong 25,0$  і  $60,0$  Гс·см<sup>3</sup>/г. Середнє значення питомої намагнетованості наситу по ансамблю становить  $50,7$  Гс·см<sup>3</sup>/г.

Намагнетованість наситу дисперсного магнетиту, розрахована теоретично, дорівнює  $M_s = \sigma_s \rho = 266$  Гс. Експериментальне значення намагнетованості наситу для дисперсного магнетиту, синтезованого методом хемічної конденсації, одержане шляхом порівняння з ніклевим еталоном, становило  $284 \pm 8$  Гс [38].

#### 4.5. Флуктуації магнетного моменту частинки магнетиту

Магнетний момент частинки —  $m = M_{sp}V$ , де  $M_{sp}$  — спонтанна намагнетованість,  $V$  — її об'єм. Тоді  $m$  сферичної частинки магнетиту діаметром у 9,3 нм (рис. 2, *a*) становить  $\cong 1,1 \cdot 10^{-16}$  Гс·см<sup>3</sup>. У порівнянні зі звичайною парамагнетною молекулою, магнетний момент якої дорівнює декільком Боровим магнетонам ( $\mu_B = 1,165 \cdot 10^{-19}$  Гс·см<sup>3</sup>),  $m$  частинки магнетиту на декілька порядків більше.

За відсутності зовнішнього магнетного поля магнетний момент сферичної частинки магнетиту за умови  $k_B T > K_1 V$ , яка виконується при  $T = 300$  К для частинок діаметром меншим, ніж 7,8 нм, що мають  $K_1 < -1,13 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup> [36], здійснює обертальний Броунівський рух, що характеризується середньою енергією  $k_B T$ . У випадку  $k_B T < K_{eff} V$  магнетний момент направлений уздовж осі легкого магнетування і знаходиться в цьому стані час  $\tau_N$ . Встановлення теплової рівноваги в однодоменній частинці об'єму ( $V$ ) з константою одновісної кристаліграфічної анізотропії ( $K$ ) характеризується часом релаксації  $\tau_N$ , вираз для якого вперше одержав Неєль — формула (35).

Залежність логарифму часу Неєлової релаксації сферичної частинки магнетиту ( $K_{eff} = 1,10 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup>,  $f_0 = 109$  Гц) при  $T = 300$  К від її діаметра наведено на рис. 9. Наприклад, магнетний момент частинок діаметром 8,3–10,3 нм, яких в ансамблі  $\cong 24\%$  (рис. 8, *a*), характеризується  $\tau_N = 10^{-8,5} - 10^{-8,0}$  с. Критичний діаметер суперпарамагнетних частинок  $d_{кр}$  може бути визначений, як діаметер таких частинок, для яких час релаксації дорівнює часу міряння  $t_{вим} \cong 100$  с. У дослідженому ансамблі при 300 К  $d_{кр} \cong 22,5$  нм (рис. 17). Автори [41] наводять значення  $d_{кр} = 23$  нм.

За температури у 300 К ансамбль сферичних частинок магнетиту розмірами 2–26 нм розбивається на дві групи: частинки діаметром  $< 22,5$  нм з магнетним моментом, що змінює орієнтацію за час  $< 100$  с, і частинки діаметром  $> 22,5$  нм з моментом, фіксованим відносно кристалічної структури частинки на час  $> 100$  с.

#### 4.6. Розподіл за розмірами

Розподіл за розмірами наночастинок вивчали методом статистич-

ної аналізи ПЕМ-зображень з використанням функції густини ймовірності логнормального розподілу об'ємів ядер: формула (14) або їх діаметрів: формула (15). Відмітимо, що для математичних очікувань діаметра і логарифму діаметра справедливе співвідношення [32]:  $M(d) = \exp[M(\ln d) + (\sigma_{\ln d})^2/2]$ .

#### 4.7. Параметри стабілізаційного шару наночастинок

Для запобігання коагуляції частинок через вплив Ван-дер-Ваальсових сил, а також сил магнетного притягання у випадку сильного зовнішнього поля, використовують поверхнево-активні речовини (ПАР), які адсорбуються на поверхні дисперсних частинок і утворюють захисну оболонку — структурно-механічний бар'єр. Стійкість МР визначається розміром частинок ( $d$ ), намагнетованістю, густиною дисперсного наповнювача, температурою, в'язкістю і густиною дисперсійного середовища, а також характеристиками ПАР. За оцінками Шліоміса, Фертмана, Розенцвейга [43, 44, 51], МР, що містить частинки магнетиту, стабілізовані шаром молекул олеїнової кислоти, буде седиментаційно-стійкою колоїдною системою в полі сили тяжіння, стійкою до магнетної агломерації частинок, захищеною від Ван-дер-Ваальсових сил притягання, а також стійкою у відношенні до осадження частинок у неоднорідному полі зовнішнього магнетного джерела — наприклад, лабораторного постійного магнету ( $H \cong 10^3$  Е) за температури у 298 К для частинок з  $d < 10$  нм. Такі МР не розшаровуються і зберігаються як колоїдні системи практично необмежений час.

Магнетні характеристики ансамблів частинок звичайно вимірюються за умови, що тверді поверхні частинок віддалені одна від одної на відстань, не меншу, ніж середній розмір частинок в ансамблі. Це виконується для того, щоб виключити міжчастинкову взаємодію. Звичайно частинки стабілізуються поверхнево-активною і розбавляються магнетонеактивною речовинами. Тому для визначення намагнетованості власне частинок магнетика важливо знати параметри речовин, які знаходяться на поверхні частинок, а також між стабілізуючими шарами.

У [44] наведено дані щодо дослідження намагнетованості магнетних рідин на основі води з однаковою концентрацією магнетиту, але різним вмістом олеату натрію. Знайдено оптимальне співвідношення масових долей магнетиту до олеату натрію — 1:0,75, при якому намагнетованість рідини була максимальною і дорівнювала 17,5 кА/м, крім того, вона була стійкою і через три роки зберігання її намагнетованість становила 18,3 кА/м. Зі зростанням відхилення від оптимального відношення спостерігалось посилене старіння магнетної рідини. Методами електронографії і

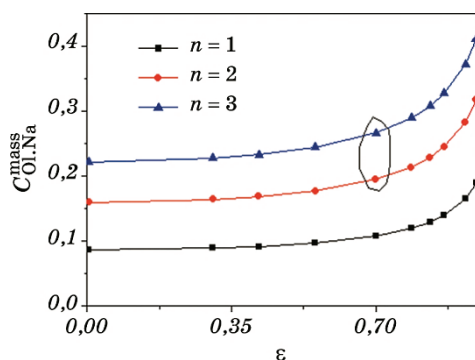
рентгеноструктурної аналізи встановлено, що часткове перетворення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у слабомагнетні сполуки внаслідок процесів гідратації на поверхні частинок також відбувається переважно в зразках з найбільшим відхиленням від відношення 1:0,75. Припускається [44], що на одному квадратному нанометрі поверхні магнетиту розташовується одна молекула олеату натрію, що відповідає 50% покриттю поверхні. Автори [33] вважають, що молекула розміщується на площі  $u \cong 0,36 \text{ нм}^2$ .

Ансамбль наночастинок магнетиту, стабілізованих олеатом натрію (рис. 6) був одержаний наступним чином. Краплю концентрованої магнетної рідини з  $\phi_M$  (об'ємною концентрацією магнетиту)  $\cong 4\%$  розбавляли дистильованою водою. Краплю одержаної розбавленої магнетної рідини поміщували на підкладинку — вуглецеву плівку з круглими отворами. Після висушування ( $\cong 30$  хв.) здійснювали експозицію. Зображення обробляли таким чином: вимірювали найбільший і найменший розмір всіх без винятку частинок. Статистична аналіза їхніх розмірів вказує на правомірність апроксимації частинок витягнутими еліпсоїдами обертання з ексцентриситетом  $\varepsilon \cong 0,7$ . Якщо  $n$  — концентрація молекул олеату натрію на твердій поверхні частинки магнетиту, то кількість їх, що знаходяться на поверхні  $S^0$  частинок ансамблю, враховуючи, що шар молекул на частинках магнетиту подвійний (полярне дисперсійне середовище), причому, зовнішній і внутрішній підшари містять приблизно однакову кількість молекул, дорівнює  $2nS^0$ .

Молекулярна маса молекули олеату натрію ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ )  $m_{\text{Ol.Na}}$  становить  $\cong 304$  а.о.м. або  $\cong 5,05 \cdot 10^{-22}$  г. Маса всіх молекул олеату натрію в ансамблі сферичних частинок буде дорівнювати  $M_{\text{Ol.Na}}^0 = 2nm_{\text{Ol.Na}}S^0$ . Площа поверхні витягнутого еліпсоїда обертання  $S^0 = 2\pi b^2 + 2\pi(ab/\varepsilon)\arcsin\varepsilon$ , де  $\varepsilon = [1 - (b/a)^2]^{1/2}$ ,  $a$  і  $b$  — велика і мала півосі відповідно. Неважко показати, що маса всіх молекул олеату натрію в ансамблі частинок у формі витягнутих еліпсоїдів обертання дорівнюватиме  $M_{\text{Ol.Na}}^0 = nm_{\text{Ol.Na}}S^0\{1 - \varepsilon^2 + [(1 - \varepsilon^2)^{1/2} \times \arcsin\varepsilon/\varepsilon]\}$  за умови  $2a = d$ . Якщо врахувати, що маса всіх еліпсоїдних частинок магнетиту за тієї ж умови  $M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = (1 - \varepsilon^2)M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0$ , то масова концентрація стабілізаційного шару, що складається з молекул олеату натрію, в ансамблі частинок магнетиту форми витягнутих еліпсоїдів обертання становитиме:

$$c_{\text{Ol.Na}}^{\text{mas}} = \{[nm_{\text{Ol.Na}}S_{\text{уд}}^0(1 + \arcsin\varepsilon / (\sqrt{1 - \varepsilon^2}\varepsilon))]^{-1} + 1\}. \quad (65)$$

При виготовленні МР дотримувались оптимального відношення масових часток магнетиту до олеату натрію, що дорівнювало 1:0,75. Поверхнева концентрація олеату натрію в дослідженому ансамблі (рис. 28) становить  $c_{\text{Ol.Na}}^{\text{mas}} = 0,23 \pm 0,06$ , отже відношення



**Рис. 28.** Залежність поверхневої масової концентрації олеату натрію в ансамблі частинок магнетиту від ексцентриситету частинок і концентрації молекул олеату натрію на їх поверхні  $n$ . Значенням  $n = 1$  відповідає  $10^{18} \text{ м}^{-2}$ ,  $n = 2-2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ,  $n = 3-3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ . Обведена ділянка відповідає параметрам частинок експериментального ансамблю (рис. 6).

**Fig. 28.** Dependence of surface mass concentration of sodium oleate in ensemble of magnetite particles on eccentricity of particles and concentration of sodium oleate molecules on their surface  $n$ . Value of  $n = 1$  corresponds to  $10^{18} \text{ м}^{-2}$ ,  $n = 2-2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ,  $n = 3-3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ . The outlined part corresponds to parameters of the experimental ensemble particles (Fig. 6).

масових часток магнетиту до поверхневого шару олеату натрію дорівнює  $1:(0,30 \pm 0,12)$ . Таким чином можна розрахувати, що при стабілізації магнетиту олеатом натрію в системі  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ol.Na-H}_2\text{O}$  він розподіляється наступним чином: дві його частини зв'язуються з поверхнею частинок магнетиту, а три частини залишаються в об'ємі води МР.

#### 4.8. Оптимізація НК за питомою поверхнею.

##### Критерій максимальної питомої поверхні НК ядро-оболонка

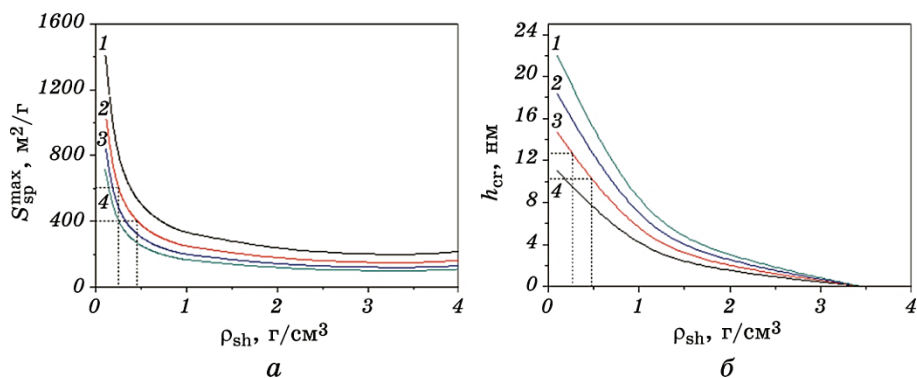
В роботі [9] було знайдено критичну товщину оболонки

$$h_{\text{cr}} = \frac{d_c}{2} (\sqrt[3]{2\beta} - 1), \quad (66)$$

де  $\beta = \frac{\rho_c - \rho_{\text{sh}}}{\rho_{\text{sh}}}$ ,  $d_c$ ,  $\rho_c$ ,  $\rho_{\text{sh}}$  — діаметер ядра, густина ядра і оболонки відповідно, при якій досягається максимальна питома поверхня нанокompatитної частинки типу ядро-оболонка

$$S_{\text{sp}}^{\text{max}} = \frac{4}{d_c \rho_{\text{sh}} \sqrt[3]{2\beta}}. \quad (67)$$





**Рис. 29.** Залежності максимальної питомої поверхні  $S_{sp}^{max}$  (а) і критичної товщини оболонки (б) складної частинки від густини оболонки за різних діаметрів магнетитового ядра ( $d_c$ ), розраховані за формулами (66) і (67) відповідно.

**Fig. 29.** Dependences of maximal specific surface area  $S_{sp}^{max}$  (a) and critical thickness of shell (b) of complex particle on shell density under the various diameters of magnetite core ( $d_c$ ) calculated by formulas (66) and (67), respectively.

На рисунку 29 наведено залежності максимальної питомої поверхні  $S_{sp}^{max}$  (а) і критичної товщини оболонки  $h_{cr}$  (б) від густини оболонки  $\rho_{sh}$  за різних діаметрів магнетитного ядра нанокompatивної частинки типу ядро–оболонка  $d_c$ , розраховані за формулами (66) і (67) відповідно.

Згідно з рисунком 29, а, НК-частинка з  $d_c = 8$  нм,  $\rho_c = 5,18$  г/см<sup>3</sup> і  $\rho_{sh} \approx 0,47$  г/см<sup>3</sup> характеризується  $S_{sp}^{max} \approx 400$  м<sup>2</sup>/г при  $h_{cr} \approx 10,3$  нм (рис. 29, б). Відмітимо, що НК-частинки з  $d_c = 8$  нм,  $\rho_c = 5,18$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{sh} \approx 0,47$  г/см<sup>3</sup> і  $h \neq 10,3$  нм характеризуються  $S_{sp} < 400$  м<sup>2</sup>/г.

Цікаво, що НК-частинка з  $d_c = 8$  нм,  $\rho_c = 5,18$  г/см<sup>3</sup> і  $\rho_{sh} \approx 0,26$  г/см<sup>3</sup> матиме  $S_{sp}^{max} \approx 600$  м<sup>2</sup>/г при  $h_{cr} \approx 12,7$  нм (рис. 29, б).

Отже, наведені дані свідчать про можливість створення багаторівневих наноструктур при збереженні високої питомої поверхні оболонок. Одержані підходи та результати доцільно враховувати при оптимізації складових оболонкових структур, зокрема, при розрахунках кількості лікарського препарату в багаторівневих НК типу ядро–оболонка.

#### 4.9. Стабільність МР

Рідкий носій МР може бути полярним або неполярним. МР зберігає плинність навіть в умовах сильних магнетних полів (5–10 кГс). МР оптично ізотропні, але за наявності зовнішнього магнетного поля МР виявляють ефект індукованого подвійного проме-

незаломлення [52]. Змочування певних субстратів також викликає подвійне променезаломлення в тонких шарах МР [53].

Для уникнення агрегації магнетні НЧ покривають оболонкою відповідного матеріалу. Щодо покриття, МР класифікують у дві основні групи: МР з НЧ, стабілізованими молекулами поверхнево-активної речовини, і МР з НЧ, стабілізованими йонами.

Існує, по суті, два способи приготування НЧ: шляхом зменшення розміру частинок та шляхом його збільшення — наприклад, методом хемічного співосадження. При першому способі магнетний порошок мікронного розміру змішується з розчинником і диспергується у кульовому млині кілька тижнів. Метода хемічного осадження, ймовірно, є більш вживаною. Розроблено його різні варіанти [54].

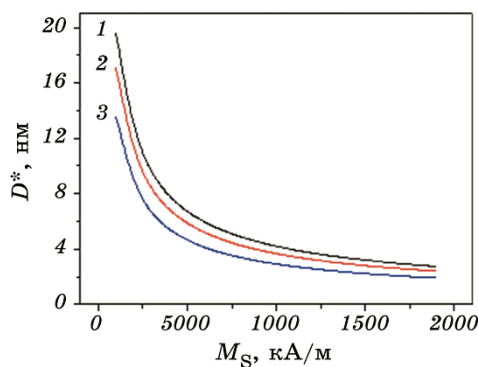
Стабільність магнетного колоїду залежить від внеску в баланс сил притягання (Ван-дер-Ваальсових і магнетних диполь-дипольних) і сил відштовхування (стеричних та електростатичних). Типова концентрація НЧ в магнетному колоїді становить  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

Оцінити діаметр частинок ( $D^*$ ), за якого відсутня магнетна агрегація, можна, якщо порівняти теплову енергію з енергією диполь-дипольної взаємодії [51]:

$$D^* \leq \left( \frac{72k_B T}{\pi \mu_0 M_s^2} \right)^{1/3}, \quad (68)$$

де  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м і  $M_s$  — магнетна постійна та намагнетованість наситу матеріалу частинки відповідно.

На рисунку 30 наведено залежність діаметра частинок, при



**Рис. 30.** Залежність діаметра частинок, при якому відсутня магнетна агрегація, від намагнетованости наситу матеріалу частинки для різних температур.

**Fig. 30.** Dependence of particle diameter, at which magnetic aggregation is absent, on saturation magnetization of particle material for various temperatures.

якому відсутня магнетна агрегація, від намагнетованості наситу матеріалу частинки для різних температур.

Наприклад, НЧ Fe( $\alpha$ ), Co( $\alpha$ ), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> характеризуються за 300 К  $M_s = 4\pi I_s = 1707, 1400$  і  $484$  кА/м відповідно [55]. Значення  $D^*$  НЧ Fe( $\alpha$ ), Co( $\alpha$ ), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, розраховані за формулою (68), складають, відповідно, 2,9, 3,4 і 6,9 нм за 300 К і нижчі на 10–13% за температури у 200 К.

Наведені дані доцільно враховувати при оптимізації МР на основі багаторівневих НК типу ядро–оболонка.

Таким чином, з використанням ансамблів наночастинок магнетиту з оптимальними параметрами для використання в медичних цілях (розміри частинок ансамблю 2–20 нм, намагнетованість наситу 15–70 Гс·см<sup>3</sup>/г, час Неєлової релаксації магнетного моменту при 300 К  $10^{-8}$ – $10^2$  с відповідно) та наноконкомпозитів, що являють собою наночастинок магнетиту, інкапсульовані в складні оболонки (ГА/ПЕГ@ОІ.На, ГА/ДР/ПЕГ@ОІ.На) синтезовано та досліджено нові магнетні рідини, що містять онкологічні лікарські препарати цисплатин і доксорубіцин. Одержано розмірні залежності Неєлового часу релаксації магнетного моменту ядер і Броунівського часу обертальної дифузії частинок МР3 і МР4, а також визначено для них значення критичного розміру ядер ( $17,2 \text{ нм} \leq d^* \leq 18,2 \text{ нм}$ ), при переході через який у бік збільшення змінюється механізм релаксації магнетного моменту: від Неєлового до Броунового. Розраховано розмірні залежності і розподіл коефіцієнтів дифузії частинок МР, а також гіпсометричні висоти МР. Обчислено середні значення густини, питомої намагнетованості наситу і площі питомої поверхні ансамблів частинок структури типу ядро–оболонка, в якій ядром служить наночастинок магнетиту, а оболонка складається з шару модифікатора, лікарського препарату і стабілізатора, залежно від товщини шарів лікарського препарату і стабілізувальної речовини. Наведені результати і підходи є важливими з точки зору діагностики і контролю параметрів МР.

## 5. ЦИТОТОКСИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА БІОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА МАГНЕТНИХ РІДИН

Синтезовані наноструктури з функціями нанороботів [56, 57] у складі магнетної рідини [58–60] використані при створенні нового вітчизняного онкологічного лікарського засобу «Фероплат» [61], вперше експериментально обґрунтованого в Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України [62], який перебуває на стадії практичного впровадження в клінічну практику та виробництво [61, 63, 64]. Ідея вказаного лікарського засобу полягає в стратегії подолання

резистентности злоякісних пухлин до цисплатину шляхом фармакологічної корекції обміну ендogenous заліза, що забезпечується застосуванням залізовмісного наноконструктиву та цисплатину.

«Фероплат» являє собою кон'югат наночастинок магнетної рідини з цисплатином. Він є стандартизованим засобом для підвищення ефективності хеміотерапії та подолання медикаментозної резистентности злоякісних новоутворень і призначений для доставки цитостатика безпосередньо до пухлинної тканини, що забезпечує максимальне надходження його у клітини і сприяє підвищенню терапевтичного ефекту. Його здатність до вибіркового накопичення в пухлині поліпшує протипухлинний ефект цисплатину за підвищення рівня біологічної безпеки. На відміну від відомих хеміопрепаратів, «Фероплат» активніший щодо пухлин, резистентних до цисплатину, і виявляє меншу токсичність щодо нормальних клітин. Він не має аналогів у світі [61].

Цитотоксичні властивості МР на основі магнетиту та цисплатину досліджували на чутливих та резистентних до дії цисплатину клітинних ліній раку молочної залози людини (MCF-7 і MCF-7/CR відповідно) та пухлинах Геренової карциноми. Резистентні клітини MCF-7/CR одержано шляхом вирощування вихідних клітин лінії MCF-7 у культуральному середовищі з додаванням наростаючих концентрацій цисплатину в діапазоні доз від 0,01 до 6 мкг/мл. Рівень резистентности на момент проведення досліджень становив 4. Формування резистентности пухлин до цисплатину проводили шляхом послідовних перецеПЛень пухлинних клітин, які отримували від щурів лінії Wistar з Гереновою карциномою після проведення курсу терапії цисплатином. Детальніше методи досліджень наведено в [60, 62].

У системах *in vitro* та *in vivo* доведено переваги застосування МР порівняно з використанням цисплатину. Встановлено, що найбільша цитотоксична активність наноконструктиву, відзначена у резистентній лінії MCF-7/CR, пов'язана з більш активним накопиченням наночастинок залізовмісного магнетика в клітинах за рахунок високого рівня рецепторів трансферину та порушення системи антиоксидантного захисту резистентних клітин. Показано, що магнетна рідина здатна викликати в клітинах резистентної лінії більш виражені цитоморфологічні зміни і генотоксичні ефекти, порівняно з клітинами чутливої лінії. Таким чином встановлено, що МР на основі магнетиту та цисплатину характеризуються здатністю до редокс-регуляції клітин з фенотипом медикаментозної резистентности, що свідчить про перспективу їх використання для патогенетично обґрунтованої таргетної терапії злоякісних новоутворень.

Біологічну безпеку МР у порівнянні з ЦП оцінювали за зага-

льними та біохемічними показниками крові щурів лінії Wistar після завершення курсу терапії. Встановлено, що цисплатин та феромагнетний наноккомпозит призводять до підвищення рівня креатиніну у сироватці крові піддослідних тварин. За іншими біохемічними показниками сироватки крові ці агенти не відрізняються від даних контролю. За загальними показниками крові ці агенти також не відрізняються від контролю. Зазначимо, що у тварин обох груп (ті, яким вводили цисплатин, і ті, яким вводили МР) було виявлено подібні зміни у структурі печінки та нирок [60, 62].

Отже, показано, що використання МР за загальними і біохемічними показниками крові не створює більш токсичного впливу на організм, в порівнянні з офіційним протипухлинним препаратом цисплатин.

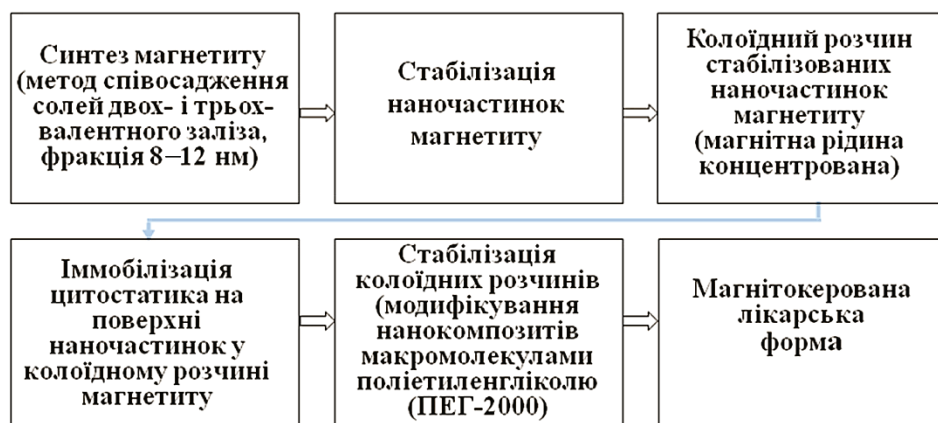
## 6. НАПРЯМИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

З метою практичного використання одержаних результатів та впровадження відповідних розробок [56–63] спільно з ІЕПОР ім. Р. Є. Кавецького НАН України проводяться доклінічні та розпочато клінічні дослідження онкологічного лікарського засобу «Фероплат». Розроблено тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит У» [63], яка є нанорозмірним монодоменим  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та може слугувати субстанцією для створення нового покоління поліфункціональних онкологічних лікарських засобів адресної доставки та локальної терапії комбінованими методами, включаючи хеміо- та імунотерапевтичний [13, 64], радіологічний нейтронзахопний [64–70] та ін. [65]. Розроблено також тимчасовий технологічний регламент на виробництво магнетної рідини [71]. Регляменти передано на Калуський дослідно-експериментальний завод ІХП НАН України.

Технологічна методика синтезу векторної системи — магнетокерованої лікарської форми хеміотерапевтичної дії онкологічного призначення на основі магнетних рідин, що містять нанорозмірний однодомений магнет з модифікованою поверхнею та лікарський цитостатичний препарат, складається з етапів, яких наведено схемою на рис. 31.

Встановлено, що ефективність лікарських форм на основі магнетної рідини в застосуванні *in vitro*, *in vivo* становить  $\cong 150$ – $200\%$  порівняно з традиційним використанням цисплатину в терапевтичних дозах.

На кожному етапі синтезу магнетної рідини на основі нанорозмірного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для нової форми цитостатичного лікарського засобу здійснювали контроль фізико-хімічних і магнетних властиво-



**Рис. 31.** Схема технології одержання магнітокерованої лікарської форми.

**Fig. 31.** The technology scheme for obtaining magnetically controlled dosage form.

стей розроблених зразків колоїдних систем.

Для контролю параметрів використано методи рентгенофазової аналізи, термогравіметричної аналізи, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії, вібраційної магнетометрії та ін. Одержані дані стали основою стандартизації параметрів магнетних рідин, що є важливим для організації їх виробництва.

Численними дослідженнями встановлено, що за даними магнетних вимірювань можливе визначення з високою достовірністю розмірних параметрів нанокompозитних частинок в синтезованих МР. Встановлено оптимальні значення розмірних і магнетних характеристик магнетного носія, однодоменого магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), та параметри для їх стандартизації. Фізичні параметри магнетної рідини з оптимізованими властивостями для одержання магнітокерованої лікарської форми, надано у табл. 7.

Одержані результати розвивають фізико-хімічні основи розробки субстанції нових типів векторних систем протипухлинних препаратів на основі МР для застосування в онкології та використано як методу оптимізації, стандартизації та контролю їх параметрів в процесі виробництва. Крім того, результати цієї роботи можуть бути використані в розробках нових магнітокерованих сорбційних матеріалів технічного, технологічного, екологічного та медико-біологічного призначення, виробництві медичних тест-систем тощо [72–76].

Слід зазначити, що дослідження, відображені в цій роботі, в значній мірі отримали розвиток у зв'язку з виконанням компле-

**ТАБЛИЦЯ 7.** Фізичні параметри оптимізованої магнетної рідини при  $T = 300$  К.**TABLE 7.** Physical parameters of optimized magnetic fluid at  $T = 300$  K.

Назва властивості та одиниця вимірювання	Значення фізичної величини
Концентрація магнетиту, мг/мл	14
Розмір частинок магнетиту, нм	4–22
Середній розмір частинок магнетиту, нм	10,8
Середній розмір частинок магнетиту, стабілізованих олеатом натрію, нм	16,8
Намагнетованість наситу $M_{\infty}$ , Гс	14,1 ( $\pm 2,5\%$ )
Гіпсометрична висота, см	25 ( $\pm 10\%$ )
В'язкість $\eta$ , мПа·с	1,14 ( $\pm 3\%$ )
Густина $\rho_{MP}$ , г/см <sup>3</sup>	1,14 ( $\pm 1,0\%$ )

ксих наукових програм з нанотематики НАН України. Крім наукового, практичного та методологічного, дослідження з нанотематики мають ще й навчальне значення, зокрема важливим завданням є підготовка студентів та спеціалістів вищої кваліфікації відповідних спеціальностей [77]. Тому вищевказані матеріали у повнішому обсязі увійшли в навчальні посібники [10, 78], кандидатські дисертації [79–83], а також у монографії [7, 19], що, по суті, є їх впровадженням у вітчизняний освітній процес (аспірантура ІХП ім. О. О. Чуйка НАН України, кафедра біоінформатики НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кафедра фізики функціональних матеріалів КНУ імені Тараса Шевченка та ін.).

## 7. ВИСНОВКИ

Проаналізовано та узагальнено результати робіт, присвячених синтезі та вивченню властивостей нових магнетних рідин, що містять НК типу суперпарамагнетне ядро–багаторівнева оболонка та характеризуються функціями медико-біологічних нанороботів. Тематика досліджень спрямована на створення новітніх медичних тераностичних засобів для адресної доставки та локальної комплексної терапії, в першу чергу, для потреб онкології.

Встановлено, що розрахунки кривої магнетування магнетної рідини на основі однодоменого суперпарамагнетного  $Fe_3O_4$  в рамках Лянжевенової теорії парамагнетизму задовільно узгоджуються з експериментальними результатами при допущенні, що

намагнетованість насити частинок магнетиту залежить від їх розмірів. На основі одержаних даних сформульовано ідею використання ансамблю наночастинок магнетної рідини у якості суперпарамагнетного зонда для діагностики її параметрів та обґрунтування розвитку методи магнетної гранулометрії і можливості його застосування до вимірювання розмірних параметрів складної оболонкової структури магнеточутливих наноконструктивів типу суперпарамагнетне ядро–багаторівнева оболонка.

Одержані дані розвивають фізико-хімічні основи розробки нових типів векторних систем протипухлинних препаратів на основі магнетних рідин та використано як методу оптимізації, стандартизації та контролю їх параметрів в процесі виробництва. Зокрема, синтезовані магнетні рідини та наведені в цій роботі підходи до їх магнетної діагностики використані при створенні нового вітчизняного онкологічного лікарського засобу «Фероплат», який не має аналогів у світі, являє собою кон'югат наночастинок магнетної рідини з цисплатином, є стандартизованим засобом для підвищення ефективності хеміотерапії та подолання медикаментозної резистентності злоякісних новоутворень, призначений для доставки цитостатика безпосередньо до пухлинної тканини, що забезпечує максимальне надходження його у клітини і сприяє підвищенню терапевтичного ефекту.

Крім того, результати роботи можуть знайти застосування в розробках нових магнетокерованих сорбційних матеріалів технічного, технологічного, екологічного та медико-біологічного призначення, медичних тест-систем тощо.

## ПОДЯКА

Автори висловлюють щирі подяку всім співробітникам і колегам за творчу співпрацю.

Роботу виконано за підтримки цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» на 2015–2019 р. (проект № 38/18-н). Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (конкурсний проект № 31566).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. М. Івасишин, С. Г. Лень, В. М. Надутов, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 1: 1 (2016).
2. І. Ю. Сагалянов, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Успехи физики металлов*, **11**, № 1: 95 (2010).



3. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Успехи физики металлов*, **9**, № 1: 1 (2008).
4. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, І. В. Дубровін, С. М. Махно, С. П. Туранська, *Успехи физики металлов*, **18**, № 1: 59 (2017).
5. *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. Т. 1* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Киев: Наукова думка: 2007).
6. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Netherlands: Springer: 2009).
7. П. П. Горбик, В. В. Туров, *Наноматериалы и наноконпозиты в медицине, биологии, экологии* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Киев: Наукова думка: 2011).
8. П. П. Горбик, В. Ф. Чехун, А. П. Шпак, *Наноструктурные материалы — получение, свойства, применение* (Минск: Беларуская навука: 2009), с. 131.
9. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 4: 423 (2018).
10. П. П. Горбик, С. В. Горобець, М. П. Турелик, В. Ф. Чехун, А. П. Шпак, *Біофункціоналізація наноматеріалів і наноконпозитів: Навч. посібник* (Київ: Наукова думка: 2011).
11. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukyanova, *Chem. Phys. Tech. Surf.*, **1**, No. 3: 360 (2010).
12. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 145 (2012).
13. П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, № 2: 323 (2013).
14. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (Eds. D. P. Adorno and S. Pokutnyi) (New York: Nova Science Publishers: 2014), p. 161.
15. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and Іе. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Elsevier: 2016), p. 289.
16. M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Horizons in World Physics* (Ed. A. Reimer) (New York: Nova Science Publishers: 2017), p. 1.
17. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик, Н. В. Абрамов, С. П. Туранская, Е. В. Пилипчук, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лукьянова, А. П. Шпак, А. М. Кордубан, *Химия, физика и технология поверхности*, **2**, № 4: 433 (2011).
18. П. Горбик, С. Покутний, *Современные проблемы физики и химии поверхности: Магниточувствительные наноконпозиты с функциями нанороботов и атомоподобные наноструктуры* (Palmarium Academic Publishing: 2013).
19. І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець, О. А. Іващенко, Н. В. Ульянченко, *Наноматеріали медичного призначення* (Ред. В. В. Скороход) (Київ: Наукова думка: 2014).
20. E. E. Carpenter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**: 17 (2001).
21. R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, and U. Richter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **270**: 345 (2004).
22. J. P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Menager, J. C. Bacri, and F. Gazeau,

- J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 2628 (2007).
23. M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, X. Zhao, M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, R. P. Alejo, J. Ruiz-Cabello, and S. Veintemillas-Verdaguer, *Nanotechnology*, **15**: S154 (2004).
  24. L. Levy, Y. Sahoo, K. Kyoung-Soo, J. E. Bergey, and P. Prasad, *Chem. Mater.*, **14**: 3715 (2002).
  25. Н. В. Борисенко, В. М. Богатырев, И. В. Дубровин, Н. В. Абрамов, М. В. Гаевая, П. П. Горбик, *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Киев: Наукова думка: 2007), т. 1, с. 394.
  26. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet, *Prog. Sol. St. Chem.*, **34**: 237 (2006).
  27. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**: 275 (2015).
  28. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
  29. D.-X. Chen, N. Sun, and H.-C. Gu, *J. App. Phys.*, **106**: 063906 (2009).
  30. Н. В. Абрамов, П. П. Горбик, *Поверхность*, вып. 4(19): 246 (2012).
  31. S. Cooper, *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**: 79 (2001).
  32. P. Sahoo, *Probability and Mathematical Statistics* (University of Louisville: 2013).
  33. Б. М. Берковский, В. Ф. Медведев, М. С. Краков, *Магнитные жидкости* (Москва: Химия: 1989).
  34. Ю. Г. Фролов, *Курс коллоидной химии* (Москва: Химия: 1989).
  34. Г. Б. Бокий, *Кристаллохимия* (Москва: Наука: 1971).
  38. V. Kundu, D. Ghosh, M. K. Sinha, P. S. Sen, V. K. Balla, N. Das, and D. Basu, *Ceramics International*, **39**: 9557 (2013).
  37. В. Э. Орел, А. Д. Шевченко, Г. П. Богатырева, О. В. Лещенко, А. В. Романов, А. Ю. Рыхальский, И. И. Дзятковская, Н. А. Николов, Н. Н. Дзятковская, И. Б. Щепотин, *Сверхтвердые материалы*, № 3: 42 (2012).
  38. П. П. Горбик, Н. В. Абрамов, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик, Е. В. Пилипчук, Е. И. Оранская, А. А. Кончиц, Ю. Б. Шевченко, *Поверхность*, вып. 3(18): 287 (2011).
  39. Y. D. Yao, Y. Y. Chen, and C. M. Hsu, *Nanostruct. Mater.*, **6**, Nos. 5–8: 933 (1995).
  40. *Таблицы физических величин: Справочник* (Ред. И. К. Киикоин) (Москва: Атомиздат: 1976).
  41. T. Kim, L. Reis, K. Rajan, and M. Shima, *J. Magn. Magn. Mater.*, **295**: 132 (2005).
  42. Н. В. Абрамов, *Поверхность*, вып. 6(21): 241 (2014).
  43. М. И. Шлиомис, *УФН*, **112**, вып. 3: 427 (1974).
  44. В. Е. Фертман, *Магнитные жидкости* (Минск: Выш. шк.: 1988).
  45. M. Thakur, K. De, S. Giri, S. Si, A. Kotal, and T. K. Mandal, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **18**, No. 39: 9093 (2006).
  46. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
  47. Я. Г. Дорфман, *Магнитные свойства и строение вещества* (Москва: ГИТТЛ: 1955).
  48. J. M. Soares, F. A. O. Cabral, J. H. de Araújo, and F. L. A. Machado, *Appl. Phys. Lett.*, **98**: 072502 (2011).

49. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии*, **74**, № 4: 539 (2005).
50. С. А. Непійко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Київ: Наукова думка: 1989).
51. Р. Розенцвейг, *Феррогидродинамика* (Москва: Мир: 1989).
52. *Magnetic Fluids and Applications: Handbook* (Eds. V. Berkovski and V. Bashtovoy) (Wallingford: Begell House: 1996).
53. M. Magalhães, A. M. Figueiredo Neto, A. Bee, and A. Bourdon, *J. Chem. Phys.*, **113**: 10246 (2000).
54. С. Такетоми, С. Тикадзуми, *Магнитные жидкости* (Москва: Мир: 1993) (пер. с яп.).
55. *Handbook of Magnetic Materials. V. 2* (Ed. E. P. Wohlfarth) (North-Holland Publishing Company: 1980).
56. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, С. П. Туранська, О. А. Васильєва, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, А. П. Шпак, О. М. Кордубан, *Нанокансула з функціями наноробота*: Патент України № 99211. А61К 9/51, 47/02, 39/44, 45/06, 35/00 (Опубл. 25.07.2012, бюл. № 14).
57. Л. С. Семко, П. П. Горбик, С. В. Хуторний, *Спосіб одержання магнітного шаруватого матеріалу*: Патент України № 100210. В32В 5/16 (Опубл. 26.11.2012, бюл. № 22).
58. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов, М. П. Турелик, Є. В. Филипчук, О. А. Васильєва, *Магнітна рідина*: Патент України № 78448. H01F 1/28, C01G 49/08 (Опубл. 25.03.2013, бюл. № 6).
59. Б. Є. Патон, П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, М. В. Абрамов, О. А. Васильєва, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, *Магнітна протипухлинна рідина*: Патент України № 78473. H01F 1/28, A61K 47/02, C01G 49/08 (Опубл. 25.03.2013, бюл. № 6).
60. В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, П. П. Горбик, І. М. Тодор, А. Л. Петрановська, Н. В. Бошицька, І. В. Божко, *Протипухлинний феромагнітний наноконпозит*: Патент України № 112490. А61К 33/26, H01F 1/44, B82У 5/00 (Опубл. 12.09.2016, бюл. № 17).
61. Протипухлинний наноконпозит «Фероплат». <http://files.nas.gov.ua/NASDevelopmentsBook/PDF/0760.pdf>
62. Н. Ю. Лук'янова, *Експериментальне обґрунтування ефективності використання феромагнітного наноконпозиту у подоланні резистентності пухлинних клітин до цисплатину* (Автореф. дис. ... докт. біол. наук) (ІЕПОР ім. Р. Є. Кавецького НАН України) (Київ: 2015).
63. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, О. А. Васильєва, *Тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит-У»*: Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 46056 ТТР 03291669.012:2012 (Опубл. 07.09.2012).
64. Іе. V. Pylypchuk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, T. M. Budnyak, N. V. Kussyak, and P. P. Gorbyk, *Selected Proceedings of the 5th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2017) (August 23–26, 2017, Chernivtsi, Ukraine)* (Springer Proceedings in Physics: 2017), p. 214.
65. С. В. Горобець, О. Ю. Горобець, П. П. Горбик, І. В. Уварова, *Функціональні біо- та наноматеріали медичного призначення* (Кондор: 2018).

66. Є. В. Пилипчук, П. П. Горбик, *Поверхність*, вып. 6(21): 150 (2014).
67. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, Е. В. Пилипчук, Н. В. Абрамов, Е. И. Оранская, А. М. Кордубан, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2, вып. 4: 385 (2011).
68. Е. В. Пилипчук, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик, *Наноструктур. матеріалознавство*, № 3: 47 (2012).
69. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, О. А. Васильєва, *Магнітокерований нейтронозахватний матеріал*: Патент на корисну модель України № 94729. А61К 51/00, В01J 20/06 (Опубл. 25.11.2014, бюл. № 22).
70. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, М. В. Абрамов, О. А. Васильєва, В. Б. Молодкін, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, *Магніточутливий нейтронозахватний нанокompозитний матеріал*: Патент на корисну модель України № 91910. А61К 49/00, 51/00 (Опубл. 25.07.2014, бюл. № 14).
71. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, О. А. Васильєва, *Свідоцтво № 58159 на ТТР (технологічний регламент) 03291669.017:2014 на виробництво магнітної рідини* (Опубл. 20.01.2015).
72. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов, С. П. Туранська, Є. В. Пилипчук, Н. М. Опанащук, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, Т. О. Буско, О. Л. Павленко, С. В. Горобець, Н. К. Захарчук, *Нанокompозитний матеріал*: Патент на корисну модель № 126159. А61К 47/02, В82В 1/00, В82У 5/00 (Опубл. 11.06.2018, бюл. № 11/2018).
73. П. П. Горбик, Н. В. Кусяк, А. Л. Петрановська, О. І. Оранська, М. В. Абрамов, Н. М. Опанащук, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 9(2): 176 (2018).
74. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов, *Свідоцтво № 79846 на ТТР (технологічний регламент) У 20.5-03291669-002:2018 на виробництво магнітної рідини, що містить цисплатин* (Опубл. 20.06.2018).
75. А. П. Кусяк, С. П. Туранська, М. Х. Нгуен, П. П. Горбик, *Поверхність*, вып. 9(24): 211 (2017).
76. М. В. Абрамов, А. П. Кусяк, О. М. Камінський, С. П. Туранська, А. Л. Петрановська, Н. В. Кусяк, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Поверхність*, вып. 9(24): 165 (2017).
77. *Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології»* (Київ: 2010).
78. П. П. Горбик, М. П. Турелик, С. В. Горобець, О. Ю. Горобець, І. В. Дем'яненко, *Біофункціоналізовані наноматеріали і нанокompозити. Наукові основи та напрями застосування*. Електронний навчальний посібник. Свідоцтво НМУ № Е 12/13-090 від 21.02.2013, протокол № 6.
79. Л. П. Сторожук, *Синтез та властивості поліфункціональних магніточутливих нанокompозитів* (Автореф. дис. ... канд. хім. наук) (Київ: Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України: 2007).
80. М. П. Турелик, *Хімічне конструювання наноструктур з функціями медико-біологічних нанороботів* (Автореф. дис. ... канд. хім. наук) (Київ: Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України: 2012).
81. Є. В. Пилипчук, *Синтез та властивості магніточутливих гадолінійвмісних нанокompозитів* (Автореф. дис. ... канд. хім. наук) (Київ: Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України: 2013).

82. О. М. Камінський, *Адсорбційна іммобілізація цис-дихлордіамінплатини та йонних форм важких металів наноструктурами з різною природою поверхні* (Автореф. дис. ... канд. хім. наук) (Київ: Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України: 2018).
83. А. П. Кусяк, *Адсорбційна активність поверхні в концепції багаторівневих наноконкомпозитів з функціями нанороботів* (Автореф. дис. ... канд. хім. наук) (Київ: Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України: 2018).

## REFERENCES

1. O. M. Ivasishin, E. G. Len, V. M. Nadutov, and V. A. Tatarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 1: 1 (2016) (in Ukrainian).
2. I. Yu. Sagalyanov, Yu. I. Prylutskyu, T. M. Radchenko, and V. A. Tatarenko, *Uspehi Fiziki Metallov*, **11**, No. 1: 95 (2010) (in Ukrainian).
3. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Uspehi Fiziki Metallov*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian).
4. P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, I. V. Dubrovin, S. M. Makhno, and S. P. Turanska, *Uspehi Fiziki Metallov*, **18**, No. 1: 59 (2017) (in Ukrainian).
5. *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur* [Physics Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures] (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Kyiv: Naukova Dumka: 2007), vol. 1 (in Russian).
6. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Netherlands: Springer: 2009).
7. P. P. Gorbyk and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsine, Biologii, Ekologii* [Nanomaterials and Nanocomposites in Medicine, Biology, Ecology] (Eds. A. P. Shpak and V. F. Chekhun) (Kyiv: Naukova Dumka: 2011) (in Russian).
8. P. P. Gorbyk, V. F. Chekhun, and A. P. Shpak, *Nanostrukturnye Materialy: Poluchenie, Svoystva, Primenenie* [Nanostructured Materials—Synthesis, Properties, Application] (Minsk: Belaruskaya Navuka: 2009), p. 131 (in Russian).
9. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian).
10. P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets, M. P. Turelyk, V. F. Chekhun, and A. P. Shpak, *Biofunktionalizatsiya Nanomaterialiv i Nanokomposytiv: Navch. Posib.* [Biofunctionalization of Nanomaterials and Nanocomposites: Educational Book] (Kyiv: Naukova Dumka: 2011) (in Ukrainian).
11. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukyanova, *Chem. Phys. Tech. Surf.*, **1**, No. 3: 360 (2010).
12. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 145 (2012).
13. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 2: 323 (2013) (in Ukrainian).
14. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (Eds. D. P. Adorno and S. Pokutnyi) (New York: Nova Science Publishers: 2014), p. 161.
15. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and

- Ie. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Elsevier: 2016), p. 289.
16. M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Horizons in World Physics* (Ed. A. Reimer) (New York: Nova Science Publishers: 2017), p. 1.
  17. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov, S. P. Turanska, Ie. V. Pylypchuk, V. F. Chekhun, N. Yu. Lukyanova, A. P. Shpak, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*, **2**, No. 4: 433 (2011) (in Russian).
  18. P. Gorbyk and S. Pokutniy, *Sovremennye Problemy Fiziki i Khimii Poverkhnosti: Magnitochuvstvitelnye Nanokompozity s Funktsiyami Nanorobotov i Atomopodobnye Nanostruktury* [Contemporary Problems of Physics and Chemistry of Surface: Magnetosensitive Nanocomposites with Nanorobot Functions and Atom-Like Nanostructures] (Palmarium Academic Publishing: 2013) (in Russian).
  19. I. V. Uvarova, P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets, O. A. Ivashchenko, and N. V. Ulyanchenko, *Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennya* [Nanomaterials of Medical Destination] (Ed. V. V. Skorokhod) (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
  20. E. E. Carpenter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**: 17 (2001).
  21. R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, and U. Richter, *J. Magn. Magn. Mater.*, **270**: 345 (2004).
  22. J. P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Menager, J. C. Bacri, and F. Gazeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 2628 (2007).
  23. M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, X. Zhao, M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, R. P. Alejo, J. Ruiz-Cabello, and S. Veintemillas-Verdaguer, *Nanotechnology*, **15**: S154 (2004).
  24. L. Levy, Y. Sahoo, K. Kyoung-Soo, J. E. Bergey, and P. Prasad, *Chem. Mater.*, **14**: 3715 (2002).
  25. N. V. Borisenko, V. M. Bogatyrev, I. V. Dubrovin, N. V. Abramov, M. V. Gayeva, and P. P. Gorbyk, *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur* [Physics Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures] (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Kyiv: Naukova Dumka: 2007), vol. **1**, p. 394 (in Russian).
  26. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet, *Prog. Sol. St. Chem.*, **34**: 237 (2006).
  27. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**: 275 (2015).
  28. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
  29. D.-X. Chen, N. Sun, and H.-C. Gu, *J. App. Phys.*, **106**: 063906 (2009).
  30. N. V. Abramov and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, Iss. 4 (19): 246 (2012) (in Russian).
  31. S. Coper, *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**: 79 (2001).
  32. P. Sahoo, *Probability and Mathematical Statistics* (University of Louisville: 2013).
  33. B. M. Berkovskiy, V. F. Medvedev, and M. S. Krakov, *Magnitnye Zhidkosti* [Magnetic Fluids] (Moscow: Khimiya: 1989) (in Russian).
  34. Yu. G. Frolov, *Kurs Kolloidnoy Khimii* [Course of Colloid Chemistry] (Moscow: Khimiya: 1989) (in Russian).

35. G. B. Bokiy, *Kristalokhimiya* [Crystal Chemistry] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
36. B. Kundu, D. Ghosh, M. K. Sinha, P. S. Sen, V. K. Balla, N. Das, and D. Basu, *Ceramics International*, **39**: 9557 (2013).
37. V. E. Orel, A. D. Shevchenko, G. P. Bogatyreva, O. V. Leschenko, A. V. Romanov, A. Yu. Rykhalskiy, I. I. Dzyatkovskaya, N. A. Nikolov, N. N. Dzyatkovskaya, and I. B. Schepotin, *Sverkhтвердые Materialy*, No. 3: 42 (2012) (in Russian).
38. P. P. Gorbyk, N. V. Abramov, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, Ie. V. Pylypchuk, Ye. I. Oranska, A. A. Konchits, and Yu. B. Shevchenko, *Poverkhnost'*, Iss. 3(18): 287 (2011) (in Russian).
39. Y. D. Yao, Y. Y. Chen, and C. M. Hsu, *Nanostruct. Mater.*, **6**, Nos. 5–8: 933 (1995).
40. *Tablitsy Fizicheskikh Velichin: Spravochnik* [Tables of Physical Values: Handbook] (Ed. I. K. Kikoin) (Moscow: Atomizdat: 1976) (in Russian).
41. T. Kim, L. Reis, K. Rajan, and M. Shima, *J. Magn. Magn. Mater.*, **295**: 132 (2005).
42. N. V. Abramov, *Poverkhnost'*, Iss. 6(21): 241 (2014) (in Russian).
43. M. I. Shliomis, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **112**, 3: 427 (1974) (in Russian).
44. V. E. Fertman, *Magnitnye Zhidkosti* [Magnetic Fluids] (Minsk: Vysshaya Shkola: 1988) (in Russian).
45. M. Thakur, K. De, S. Giri, S. Si, A. Kotal, and T. K. Mandal, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **18**, No. 39: 9093 (2006).
46. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
47. Ya. G. Dorfman, *Magnitnye Svoistva i Stroyeniye Veshchestva* [Magnetic Properties and Composition of Substance] (Moscow: GITTL: 1955) (in Russian).
48. J. M. Soares, F. A. O. Cabral, J. H. de Araújo, and F. L. A. Machado, *Appl. Phys. Lett.*, **98**: 072502 (2011).
49. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Yu. Yurkov, *Uspekhi Khimii*, **74**, No. 4: 539 (2005) (in Russian).
50. S. A. Nepijko, *Fizicheskie Svoistva Malykh Metallicheskih Chastits* [Physical Properties of Small Metallic Particles] (Kiev: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
51. R. Rosensweig, *Ferrogidrodinamika* [Ferrohydrodynamics] (Moscow: Mir: 1989) (in Russian).
52. *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Eds. B. Berkovski and V. Bashtovoy) (Wallingford: Begell House: 1996).
53. M. Magalhães, A. M. Figueiredo Neto, A. Bee, and A. Bourdon, *J. Chem. Phys.*, **113**: 10246 (2000).
54. S. Taketomi and S. Tikadzumi, *Magnitnye Zhidkosti* [Magnetic Fluids] (Moscow: Mir: 1993) (Russian translation).
55. *Handbook of Magnetic Materials* (Ed. E. P. Wohlfarth) (North-Holland Publishing Company: 1980), vol. 2.
56. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, S. P. Turanska, O. A. Vasylyeva, V. F. Chekhun, N. Yu. Lukyanova, A. P. Shpak, and O. M. Korduban, *Nanokapsula z Funktsiyamy Nanorobota* [Nanocapsule with Nanorobot Functions]: Patent of Ukraine No. 99211. A61K 9/51, 47/02, 39/44, 45/06, 35/00 (Published 25.07.2012, Bull. No. 14) (in Ukrainian).
57. L. S. Semko, P. P. Gorbyk, and S. V. Khutoryni, *Sposib Oderzhannya Magnitnogo Sharuvatogo Materialu* [Method for Obtaining a Magnetic Layerous Material]:

- Patent of Ukraine No. 100210. V32V 5/16 (Published 26.11.2012, Bull. No. 22) (in Ukrainian).
58. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. V. Abramov, M. P. Turelyk, Ie. V. Pylypchuk, and O. A. Vasylyeva, *Magnitna Ridyna* [Magnetic Fluid]: Patent of Ukraine No. 78448. H01F 1/28, C01G 49/08 (Published 25.03.2013, Bull. No. 6) (in Ukrainian).
59. B. Ie. Paton, P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, M. V. Abramov, O. A. Vasylyeva, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukyanova, *Magnitna Protypukhlynnna Ridyna* [Magnetic Antitumor Fluid]: Patent of Ukraine No. 78473. H01F 1/28, A61K 47/02, C01G 49/08 (Published 25.03.2013, Bull. No. 6) (in Ukrainian).
60. V. F. Chekhun, N. Yu. Lukyanova, P. P. Gorbyk, I. M. Todor, A. L. Petranovska, N. V. Boshyts'ka, and I. V. Bozhko, *Protypukhlynnnyi Feromagnitnyi Nanokompozyt* [Antitumor Ferromagnetic Nanocomposite]: Patent of Ukraine No. 112490. A61K 33/26, H01F 1/44, B82Y 5/00 (Published 12.09.2016, Bull. No. 17) (in Ukrainian).
61. *Protypukhlynnnyi Nanokompozyt 'Feroplat'* [Antitumor Nanocomposite 'Feroplat'] (in Ukrainian), <http://files.nas.gov.ua/NASDevelopmentsBook/PDF/0760.pdf>
62. N. Yu. Lukyanova, *Eksperymentalne Obgruntuvannya Efektyvnosti Vykorystannya Feromagnitnogo Nanokompozytu u Podolanni Rezystentnosti Pukhlynykh Klityn do Tsysplatynu* [Experimental Foundation of Effectiveness of Using of Ferromagnetic Nanocomposite in Overcoming of Resistance of Tumor Cells to Cisplatin] (Thesis of Disser. ... for the Degree of Dr. of Biol. Sci.) (Kyiv: R. Ye. Kavetsky IEPOR of NAS of Ukraine: 2015) (in Ukrainian).
63. P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, and O. A. Vasylyeva, *Tymchasovi Tekhnologichniy Reglament na Vyrobnystvo Rechovyny 'Magnetit U'* [Temporary Technologic Regulations for Manufacturing a Substance 'Magnetite U'], Authors' Certificate No. 46056 TTR 03291669.012:2012 (Published 07.09.2012) (in Ukrainian).
64. Ie. V. Pylypchuk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, T. M. Budnyak, N. V. Kussyak, and P. P. Gorbyk, *Selected Proceedings of the 5th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2017) (August 23–26, 2017, Chernivtsi, Ukraine)* (Springer Proceedings in Physics: 2017), p. 214.
65. S. V. Gorobets', O. Yu. Gorobets', P. P. Gorbyk, and I. V. Uvarova, *Funktsionalni Bio- ta Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennia* [Functional Bio- and Nanomaterials of Medical Destination] (Kondor: 2018) (in Ukrainian).
66. I. V. Pylypchuk and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, Iss. 6(21): 150 (2014) (in Ukrainian).
67. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, Ie. V. Pylypchuk, N. V. Abramov, Ye. I. Oranska, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2, No. 4: 385 (2011) (in Russian).
68. I. V. Pylypchuk, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Nanostruktturnoye Materialovedenie*, No. 3: 47 (2012) (in Russian).
69. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, I. V. Pylypchuk, and O. A. Vasylyeva, *Magnitokerovanyi Neitronozakhvatnyi Material* [Magnetocarried Neutron Capture Material]: Patent on Useful Model of Ukraine No. 94729. A61K 51/00, B01J 20/06 (Published 25.11.2014, Bull. No. 22) (in Ukrainian).
70. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, I. V. Pylypchuk, M. V. Abramov, O. A. Vasylyeva,



- V. B. Molodkin, M. P. Kulish, and O. P. Dmytrenko, *Magnitochutlyvyi Neitronozakhvatnyi Nanokomposytnyi Material* [Magnetosensitive Neutron Capture Nanocomposite Material]: Patent on Useful Model of Ukraine No. 91910. A61K 49/00, 51/00 (Published 25.07.2014, Bull. No. 14) (in Ukrainian).
71. P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, Ie. V. Pylypchuk, and O. A. Vasylyeva, *Tymchasovyi Tekhnologichnyi Reglament na Vyrobnystvo Magnitnoyi Ridyny* [Temporary Technologic Regulations for Manufacturing a Magnetic Fluid]: Authors' Certificate No. 58159 TTR 03291669.017:2014 (Published 20.01.2015) (in Ukrainian).
  72. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. V. Abramov, S. P. Turanska, Ie. V. Pylypchuk, N. M. Opanaschuk, M. P. Kulish, O. P. Dmytrenko, T. O. Busko, O. L. Pavlenko, S. V. Gorobets', and N. K. Zakharchuk, *Nanokomposytnyy Material* [Nanocomposite Material]: Patent Onto Useful Model No. 126159 A61K 47/02, B82B 1/00, B82Y 5/00 (Published 11.06.2018, Bull. No. 11/2018) (in Ukrainian).
  73. P. P. Gorbyk, N. V. Kussyak, A. L. Petranovska, O. I. Oranska, M. V. Abramov, and N. M. Opanashchuk, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 9(2): 176 (2018) (in Ukrainian).
  74. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, and M. V. Abramov, *Tymchasovyi Tekhnologichnyi Reglament na Vyrobnystvo Magnitnoyi Ridyny, Shcho Mistyt' Tsysplatyn* [Temporary Technologic Regulations for Manufacturing a Magnetic Fluid Containing Cisplatin]: Authors' Certificate No. 58159 TTR U 20.5-03291669-002:2018 (Published 20.06.2018) (in Ukrainian).
  75. A. P. Kussyak, S. P. Turanska, M. K. Nguien, and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, Iss. 9 (24): 211 (2017) (in Ukrainian).
  76. M. V. Abramov, A. P. Kussyak, O. M. Kaminskyi, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kussyak, V. V. Turov, and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, Iss. 9(24): 165 (2017) (in Ukrainian).
  77. *Goal Complex Program of Fundamental Research 'Nanostrukturni Systemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologiyi'* [Nanostructural Systems, Nanomaterials, Nanotechnologies] (Kyiv: 2010) (in Ukrainian).
  78. P. P. Gorbyk, M. P. Turelyk, S. V. Gorobets', O. Yu. Gorobets', and I. V. Demyanenko, *Biofunktsionalizovani Nanomaterialy i Nanokomposyty. Naukovi Osnovy ta Napryamy Zastosuvannya* [Biofunctionalized Nanomaterials and Nanocomposites. Scientific Bases and Directions of Application]: Electronic Educational Book. Authors' Certificate of NMU No. E 12/13-090 (Published 21.02.2013, Bull. No. 6) (in Ukrainian).
  79. L. P. Storozhuk, *Syntezy ta Vlastyvoli Polifunktsionalnykh Magnitochutlyvykh Nanokomposytiv* [Synthesis and Properties of Polyfunctional Magnetosensitive Nanocomposites] (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. of Chem. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of N.A.S. of Ukraine: 2007) (in Ukrainian).
  80. M. P. Turelyk, *Khimichne Konstruyuvannya Nanostruktur z Funktsiyamy Medyko-Biologichnykh Nanorobotiv* [Chemical Constructing of Nanostructures with Medico-Biologic Nanorobot Functions] (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. of Chem. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of N.A.S. of Ukraine: 2012) (in Ukrainian).
  81. Ie. V. Pylypchuk, *Syntezy ta Vlastyvoli Magnitochutlyvykh Gadoliniummisnykh Nanokomposytiv* [Synthesis and Properties of Magnetosensitive Gadolinium-Containing Nanocomposites] (Thesis of Dissert. ... for the Degree of

- Cand. of Chem. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of N.A.S. of Ukraine: 2013) (in Ukrainian).
82. O. M. Kaminskyi, *Adsorbtsiyna Immobilizatsiya Tsys-Dykhlordiaminplatyny ta Yonnykh Form Vazhkykh Metaliv Nanostrukturamy z Riznoyu Pryrodoyu Poverkhni* [Adsorptive Immobilization of Cis-Dichlorodiammineplatinum and Ionic Forms of Heavy Metals by Nanostructures with Various Surface Nature] (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. of Chem. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of N.A.S. of Ukraine: 2018) (in Ukrainian).
83. A. P. Kusyak, *Adsorbtsiyna Aktyvnist' Poverkhni v Kontseptsii Bagatorivnykh Nanokompozytiv z Funktsiyamy Nanorobotiv* [Adsorptive Activity of Surface in Conception of Multilevel Nanocomposites with Nanorobot Functions] (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. of Chem. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of N.A.S. of Ukraine: 2018) (in Ukrainian).