

5. Самченко Ю. М., Атаманенко И. Д., Полторацкая Т. П., Ульберг З. Р. Состояние воды в мелкодисперсных гидрогелях на основе акриламида и акриловой кислоты // Коллоид. журн. – 2006. – 68, № 5. – С. 670–673.
6. Самченко Ю. М., Альтшулер М. А., Цирина В. В. О сорбционных свойствах (со)полимерных гидрогелей акриловой кислоты // Доп. НАН України. – 2003. – № 12. – С. 136–140.
7. Samchenko Yu., Ulberg Z., Pertsov N. Hydrogel medicinal systems of prolonged action // Progr. Coll. and Polym. Sci. – 1996. – 102. – P. 118–122.

Институт биокolloидной химии
и.м. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 18.10.2006

УДК 539.211:546.824

© 2007

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

Модифікування магнетиту діоксидом титану та властивості одержаних нанокomпозитів

A technique of obtaining the nanocomposites on the basis of magnetite modified by titanium dioxide is worked out. The TiO_2 content varied from 0.1 to 0.5 g per 1 g of the magnetite. N-butylorthotitanate was used as a modifying agent. The structure and magnetic properties of the obtained nanocomposites are investigated.

Магнітні композити на основі нанорозмірних частинок заліза та його оксидів використовуються для створення лікарських препаратів [1–5]. Здатність магнітних полів спрямовано доставляти, локалізувати і утримувати магнітні частинки в певному місті живого організму, дозволяє підвищити концентрацію лікарського препарату в заданому місті, знизити токсичну дію ліків на весь організм [2–5]. Магнітокеровані лікарські засоби використовують у вигляді порошків, емульсій, капсул, магнітних рідин для знищення пухлин, тромбів, очистки крові тощо [6–8]. Одним із напрямів використання таких магнітних матеріалів є створення адсорбентів з поверхневим шаром SiO_2 й TiO_2 [7, 8]. Такі адсорбенти можуть містити на поверхні оксидів лікарські препарати. Перспективними матеріалами для одержання магнітокерованих адсорбентів є нанокomпозити на основі магнетиту, покритого TiO_2 .

На сьогодні існує велика кількість робіт, присвячених вивченню оксидів титану в різних формах [9–11]. Проте до медичних засобів ставиться ряд вимог: біосумісність з тканинами живого організму, певний клас чистоти та безпечності. Відомо [2, 3], що медичні препарати не повинні мати шкідливих продуктів синтезу, тому для модифікації магнітних частинок TiO_2 доцільне застосування алкілортотитанатів, які розкладаються в процесі термообробки [10–12]. Раціональним методом для одержання плівок та порошків на основі $(TiO_2)_x$ є золь-гель технологія [7, 11, 12]. Однак процеси модифікування магнетиту оксидами металів із застосуванням цієї технології недостатньо вивчені. Не з'ясовано, який краще вибрати компонент для модифікування магнетиту оксидом титану, як забезпечити міцний зв'язок

між поверхнею магнетиту і модифікатором, не визначено оптимальні умови модифікування магнетиту для одержання нанокompatитів без домішок.

Мета роботи — одержати нанокompatити на основі магнетиту, модифікованого діоксидом титану та дослідити їх властивості.

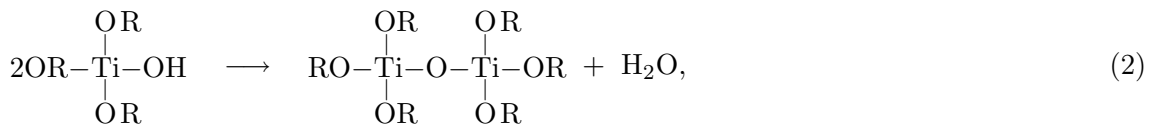
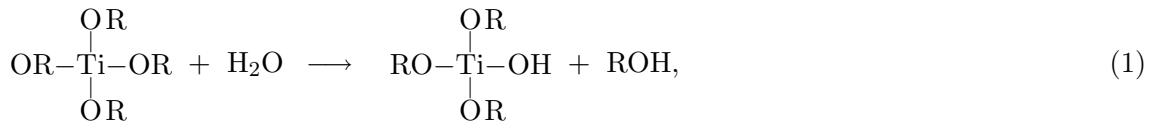
Як основу для модифікування використано нанокристалічний магнетит (питома поверхня — 99–100 м²/г, розмір нанокристалітів 30–50 нм). Магнетит одержували за реакцією співосадження солей дво- та тривалентного заліза (FeSO₄ та FeCl₃ у лужному середовищі, аналогічно описаному в [5, 6]).

Для одержання нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом титану, як модифікуючий агент застосовано *n*-бутилортотитанат. Запропонована методика базується на реакції перетворення *n*-бутилортотитанату на поверхні магнетиту в TiO₂. Це перетворення складається з таких процесів: гідролізу *n*-бутилортотитанату; подальшої конденсації продуктів гідролізу з утворенням полімерів; руйнування полімеру при підвищенні температури з утворенням аморфного TiO₂.

На першій стадії модифікування порошок магнетиту обробляли 25%-м розчином *n*-бутилортотитанату в безводному бутанолі і проводили ретельне перемішування в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2. У процесі змішування відбувається перехід золь фракції продуктів гідролізу *n*-бутилортотитанату в гель. Одержаний гель сушили від залишків бутілового спирту при 105 °С протягом 6 год. На наступній стадії проводили термообробку одержаного порошку: спочатку поступово нагрівали в атмосфері аргону до 450 °С і потім витримували за цих умов 2 год. Для оцінки стійкості одержаних нанокompatитів і магнетиту до підвищених температур їх порошки додатково нагрівали на повітрі і в атмосфері аргону до 900 °С. Вміст TiO₂ на поверхні змінювали від 0,1 до 0,5 грамів на 1 грам магнетиту (від 1,67 ммоль до 8,3 ммоль), що становило від 1,67 · 10⁻⁵ до 8,3 · 10⁻⁵ моль/м². При розробці рецептури для одержання 1 моль TiO₂ брали 4,3 моль *n*-бутилортотитанату та надлишок води.

Процеси гідролізу алкілортотитанатів та їх полімеризації описані в [10, 11]. Слід зазначити, що реакція гідролізу проходить достатньо швидко. Ступінь полімеризації і будова полімерів значною мірою залежить від співвідношення ортотитанату та води, яка потрібна для досягнення бажаного ступеня гідролізу, умов проведення гідролізу, каталізаторів тощо [10–12].

Процеси гідролізу здійснювали поступово [10, 11]:



де R — радикал C₄H₉.

У роботі [10] показано, що процес гідролізу залишкових бутоксигруп відбувається значно складніше. В [10, 11] висловлюється думка, що застосування малої кількості води в процесі гідролізу ортотитанату приводить до утворення лінійних полімерів.

Отже, використовуючи надлишок води, ми вважаємо, що надлишкова вода буде сприяти більш швидкому процесу гідролізу і утворенню просторової сітки полімеру на поверхні

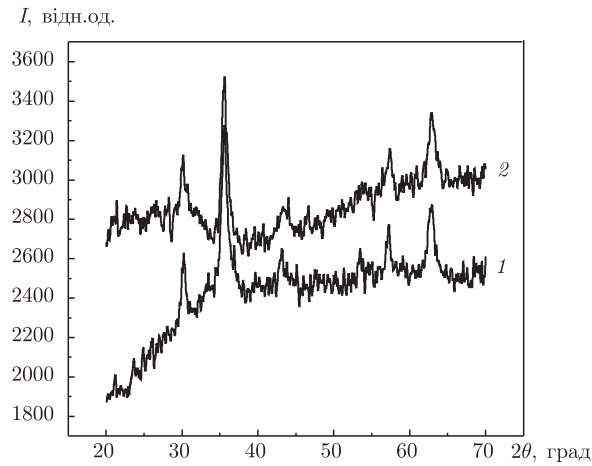
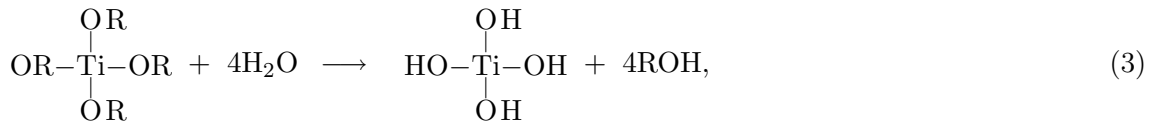


Рис. 1. Дифрактограми зразків вихідного магнетиту (1) та магнетиту, модифікованого діоксидом титану (2)

магнетиту. Процес гідролізу і поліконденсації для розрахунку продуктів синтезу можна умовно виразити двома рівняннями:



Проте, як було зазначено вище, процес гідролізу і поліконденсації іде значно складніше.

Для вивчення структури нанокompозитів використовували рентгеноструктурний аналіз. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у випромінненні $\text{Cu}_{K\alpha}$ лінії анода і Ni фільтром у відбитому пучку з використанням фокусування рентгенівських променів за Брегом-Брентано [5]. При цьому вводили такі позначення: I — інтенсивність, с^{-1} ; 2θ — значення кута відбитого променя, кут. град.

Для оцінки ймовірних перетворень, що відбуваються на поверхні магнетиту, є раціональним використання методу інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є нагромадженням. Спектри реєстрували за допомогою спектрометра "Perkin Elmer" (модель 1720X) в діапазоні $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

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

Результати досліджень нанокompозитів методом рентгеноструктурного аналізу, даних ІЧ-Фур'є спектроскопії та магнітних випробовувань наведено на рис. 1–3. З рис. 1 видно, що на рентгенограмах зразків немодифікованого магнетиту (без термообробки) і модифікованого магнетиту з покриттям 0,2 грамів TiO_2 на 1 грам (з термообробкою 2 год при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону) спостерігаються піки, що відповідають кристалічній фазі магнетиту

(за умови $2\theta = 30,1, 35,6, 44,0, 53,3, 57,4, 62,8$ кут. град. з міжплощинними відстанями 0,296, 0,252, 0,205, 0,171, 0,160, 0,147 нм (JCPDS № 19–629) з кубічною сингонією. Середній розмір кристалітів магнетиту, визначений за формулою Шерера [5], становить приблизно 10–15 нм. На дифрактограмі магнетиту, модифікованого оксидом титану (див. рис. 1, крива 2), інтенсивність піків магнетиту дещо зменшується та підвищується інтенсивність в області кутів дифракції $2\theta = 35$ кут. град. Інші дифракційні ефекти не спостерігаються. Отже, модифікування магнетиту *n*-бутилортотитанатом з подальшою термообробкою протягом 2 год при 450 °С в атмосфері аргону приводить до утворення некристалічної фази сполуки титану, що спричинює пониження інтенсивності піків магнетиту та зростання інтенсивності розсіювання в тій кутовій області дифрактограми, де найчастіше спостерігається дифузне гало для аморфних речовин.

На відміну від немодифікованого магнетиту без термообробки і вищезгаданих наноконкомпозитів, рентгенограми порошоків немодифікованого магнетиту, що піддавали термообробці до 400–470 °С як на повітрі, так і в атмосфері аргону, містять фракцію немагнітного α -Fe₂O₃. Цій фазі відповідають піки $2\theta = 33,1$ кут. град. з міжплощинною відстанню 0,27 нм (JCPDS № 33–664). Таким чином, нагрівання до 400 °С приводить до часткового окиснення магнетиту, а термообробка при температурі 470 °С викликає майже повний перехід магнетиту в α -Fe₂O₃. Аналогічні дані щодо окиснення магнетиту наведено в [5]. Слід відзначити, що порошки наноконкомпозитів з вмістом 0,2–0,5 грамів TiO₂ на 1 грам магнетиту навіть після нагрівання в атмосфері аргону до 900 °С з подальшим охолодженням не втрачають магнітних властивостей. Таким чином, за допомогою рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 1) та випробування в магнітному полі встановлено, що при температурі понад 400 °С при нагріванні як на повітрі, так і в атмосфері аргону, магнетит переходить в α -Fe₂O₃ і втрачає магнітні властивості. Наявність покриття з TiO₂ в наноконкомпозитах сприяє підвищенню їх термостабільності і перешкоджає окисненню внутрішнього шару магнетиту. Слід також відзначити, що таке покриття рентгеноаморфне і піків, характерних для анатазу, на рентгенограмах не спостерігається (див. рис. 1, крива 2).

Необхідно було з'ясувати, за яких температур бажано вести термообробку, щоб досягти розкладу продуктів гідролізу *n*-бутилортотитанату і зберегти адсорбційні властивості наноконкомпозитів. За даними авторів [13], нагрівання вище 400 °С може призвести до необоротного процесу втрати гідроксильних груп на поверхні оксидів (SiO₂, TiO₂), що небажано для адсорбентів. Тому подальшу термообробку наноконкомпозитів вище 400–450 °С вважали недоцільною. Крім того, кристалізація аморфного TiO₂ в анатаз також, на нашу думку, може знизити активність поверхневого шару.

Для оцінки поверхневих шарів магнетиту проаналізуємо спектри дифузного відбиття магнетиту та наноконкомпозитів на його основі. З рис. 2 видно, що ці спектри істотно відрізняються. Так, спектр порошку магнетиту має такі смуги поглинання (СП) (див. рис. 2, а). СП 442, 480 і 580 см⁻¹ характеризують коливання зв'язків Fe–O оксидів заліза, що покривають поверхню частинок магнетиту [5, 14]. СП 895, 976, 1050 см⁻¹ та 1121 см⁻¹ належать деформаційним коливанням Fe–OH груп [5, 14]. Дифузний СП у діапазоні 2800–3500 см⁻¹ відповідає коливанням гідроксильних груп поверхні магнетиту та води в рідкій фазі і вказує на наявність водневих зв'язків [13]. СП при 1655 см⁻¹ зумовлена деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованої на поверхні магнетиту. Поява смуги поглинання 1442 см⁻¹, на нашу думку, не характерна для магнетиту і вказує на наявність іонів NH₄⁺, що залишилися в магнетиті навіть після багаторазового промивання осаду дистильованою водою. Так, у роботі [13] показано, що наявність СП за 1450 см⁻¹ розглядається як результат присут-

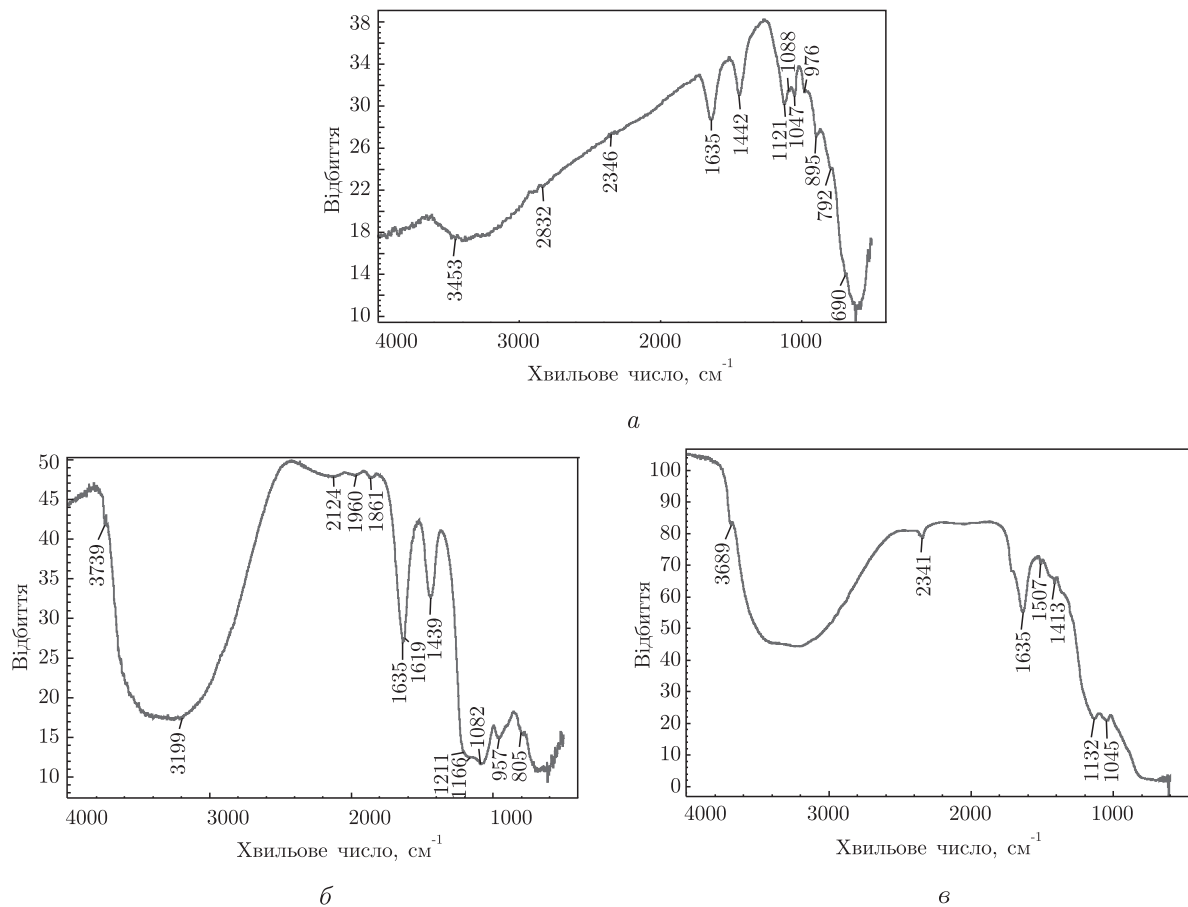


Рис. 2. ІЧ-Фур'є спектри вихідного нанорозмірного магнетиту (а); нанокompatивів на основі магнетиту, модифікованого TiO_2 (б); анатазу (в)

ності іонів амонію, що утворилися при реакції аміаку із залишковою водою на поверхні. Нами встановлено, що інтенсивність цієї смуги значно зменшується після термообробки магнетиту до 380 °С.

Наявність суцільного покриття TiO_2 на поверхні магнетиту приводить до суттєвих змін в спектрах відбиття нанокompatивів. Так, для зразків з 0,2 г TiO_2 спостерігається широка СП в області 690, 957 cm^{-1} , суцільна СП від 1050 cm^{-1} до 1211 cm^{-1} , а також СП 1439, 1635 cm^{-1} , дифузна СП при 3300–3400 cm^{-1} та вузька СП при 3740 cm^{-1} .

Для визначення сполук в поверхневому шарі нанокompatивів був записаний ІЧ-спектр анатазу (див. рис. 2, в). Цей спектр має слабку СП при 3689 cm^{-1} , широку СП 3300–3400 cm^{-1} , інтенсивну СП при 1635 cm^{-1} , СП при 1132, 1045 cm^{-1} , та дифузну СП при 600–800 cm^{-1} . Порівняння спектрів нанокompatивів і анатазу свідчить про їх схожість. Дійсно, СП при 600–800 cm^{-1} , що спостерігається в обох спектрах, за літературними даними [14, 15], пов'язана з валентними коливаннями зв'язку $\text{Ti}-\text{O}$. Дифузна СП при 3300–3400 cm^{-1} належить до валентних коливань гідроксильних груп адсорбованої води в рідкій фазі. Згідно з даними роботи [13], для анатазу характерні дві смуги поглинання при 3715 та 3680 cm^{-1} , що належать до валентних коливань вільних гідроксильних груп на поверхні TiO_2 . Проте СП 3715 cm^{-1} в одержаному нами спектрі анатазу не проявляється, а лише спостерігається

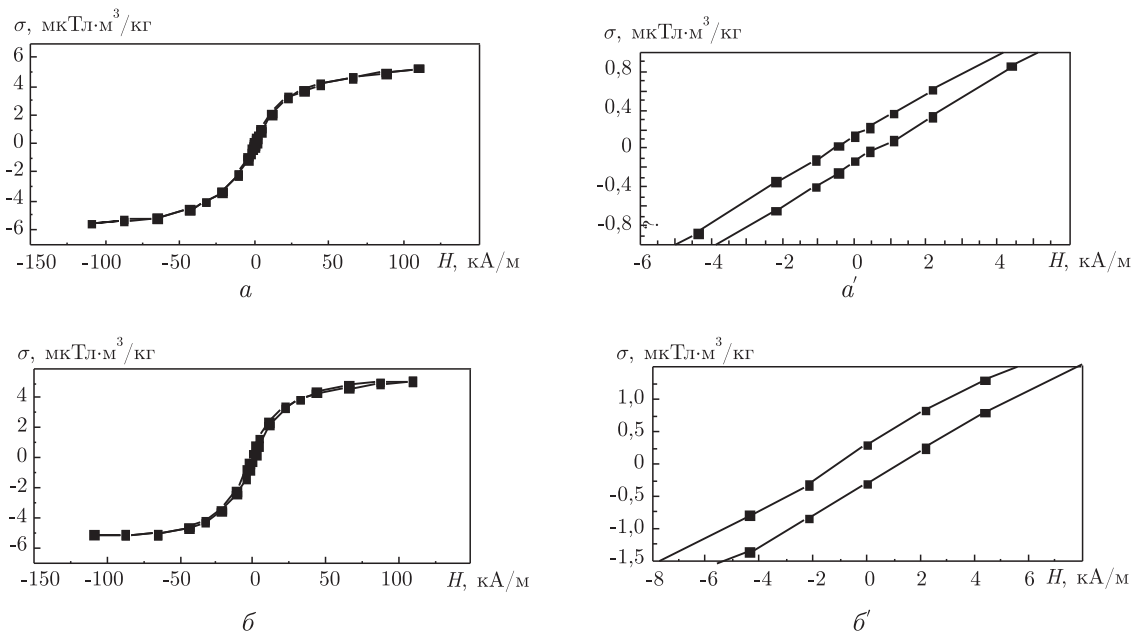


Рис. 3. Залежність питомої намагніченості σ від напруженості магнітного поля (петлі гістерезису) для зразка немодифікованого магнетиту (*a*) та модифікованого діоксидом титану (0,2 грамів TiO_2 на 1 грам магнетиту) (*b*). a' , b' — фрагменти відповідних рисунків *a* і *b* для визначення значень коерцитивної сили H_c та залишкової намагніченості σ_r .

при 3680 см^{-1} . Для зразків нанокompatитів проявляється тільки СП 3743 см^{-1} , яка, на нашу думку, належить до валентних коливань вільних гідроксильних груп на поверхні аморфного TiO_2 . Ця СП більш чітко проявляється після нагрівання до $450\text{ }^\circ\text{C}$. Смуга поглинання 3740 см^{-1} спостерігається також для зразків кремнезему, нагрітих до $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Отже, більшість основних смуг поглинання нанокompatиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ і анатазу мають близькі значення, що свідчить про ідентифікацію фази TiO_2 на поверхні магнетиту. Проте нанокompatит, крім вищезгаданих смуг поглинання, що спостерігаються для анатазу, має суцільну смугу поглинання від 1070 до 1211 см^{-1} (замість 1047 та 1121 см^{-1} , що належать коливанням $\text{Fe}\text{--}\text{OH}$). Можна припустити, що СП від 1047 до 1121 см^{-1} можуть належати поверхневим групам TiO_2 на поверхні магнетиту. Проте суцільна смуга поглинання від 1132 до 1211 — нова СП, що не характерна для анатазу або рутилу [13, 15]. Ця СП найбільш ймовірно належить поверхневим сполукам, що утворилися при взаємодії TiO_2 та магнетиту.

На основі аналітичних даних ІЧ-Фур'є спектроскопії зроблено припущення, що гідроксильні групи, які утворилися в процесі гідролізу ортотитанату на початковій стадії синтезу, реагують з гідроксильними групами на поверхні магнетиту з утворенням хімічних зв'язків за типом $\text{Fe}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ti}$.

Далі гідроліз продовжується, відбувається поліконденсація, руйнування полімеру (за умовами синтезу) і утворюються поверхневі сполуки TiO_2 .

Викликало інтерес з'ясувати, як впливає покриття TiO_2 та його вміст на магнітні властивості магнетиту. Дослідження магнітних властивостей одержаних матеріалів дали такі результати (див. рис. 3). З рис. 3 видно, що як для немодифікованого магнетиту, так і для порошоків нанокompatитів, модифікованих TiO_2 , характерні вузькі петлі гістерезису,

що свідчить про малі втрати при перемагнічуванні зразків. Так, зразки магнетиту, покритого 0,2 грамів на 1 грам магнетиту мають граничну питому намагніченість насичення $\sigma_s = 4,76$ мкТл · м³/кг, залишкову намагніченість $\sigma_r = 0,21$ мкТл · м³/кг, коерцитивну силу $H_c = 1,03$ кАм (тобто дещо нижчі показники у порівнянні з немодифікованим магнетитом). Збільшення вмісту покриття від 0,2 до 0,5 грамів на 1 грам магнетиту призводить до зниження значень σ_s , σ_r та H_c .

Таким чином, нами розроблено методику синтезу нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого оксидом титану з різним вмістом (від 0,1 до 0,5 грамів на 1 грам магнетиту). Досліджено їх структуру та властивості. Показано, що одержаним нанокompatитам притаманна більш висока термостабільність (до 500 °С) на повітрі у порівнянні з немодифікованим магнетитом (до 400 °С). Встановлено, що магнітні характеристики одержаних нанокompatитів близькі до немодифікованого магнетиту. На основі досліджень ІЧ-Фур'є спектроскопії зроблено припущення про можливість утворення хімічних зв'язків між поверхневими групами частинок Fe₃O₄ і TiO₂ (типу Fe–O–Ti).

Одержані нанокompatити рекомендовано використати за основу для нанесення ліків, як засоби гіпертермічної дії (використання нагрівання за рахунок процесів перемагнічування наночастинок для зниження росту пухлин), як адсорбенти для очистки крові. При апробації нанокompatитів як адсорбентів для очистки крові було встановлено, що нанокompatити магнетит/TiO₂ адсорбують приблизно 80% вірусів везикулярного стоматиту.

1. *Нанотехнология* в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / Под ред. М. К. Рокко, Р. С. Уильямса. – Москва: Мир, 2002. – 292 с.
2. *Рымарчук В. И., Маленков А. Г., Радкевич Л. А., Сабодаш В. М.* Физические основы применения ферромагнетиков, введенных в организм // Биофизика. – 1990. – **35**, вып. 1. – С. 145–154.
3. *Оборотова Н. А.* Направленная доставка противоопухолевых препаратов. – 1991. – **36**, № 10. – С. 47–50.
4. *Grüttner C., Teller J., Schütt W., Westphal F. et al.* Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application. Scientific and Chemical Applications of Magnetic Carriers / Ed. by Hafeli et al. – New York: Plenum Press, 2002. – P. 53–67.
5. *Петрановська А. Л., Федоренко О. М., Горбик О. О. та ін.* Розробка та властивості магніточутливих нанокompatитів для спрямованого транспорту лікарських засобів // Металофізика, новіт. технології. – 2005. – **3**, вип. 3. – С. 477–486.
6. *Семко Л. С., Горбик П. П., Сторожук Л. П. и др.* Синтез и свойства нанокompatитов на основе магнетита и полимеров // Тез. докл. междунар. конф. “Современное материаловедение: достижения и проблемы”. – MMS – 2005. – Киев, 2005. – том II. – С. 693–694.
7. *Semko L. S., Gorbik P. P., Storozhuk L. P., Dubrovin I. V. et al.* Nanocomposites based on the magnetite modified by silica // NATO advanced research workshop “Pure and applied surface chemistry and nanomaterials for human life and environmental protection”. – International conference “Nanomaterials in chemistry, biology and medicine”. – Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine. – September 14–17, 2005. – P. 120.
8. *Латкин А. Т.* Иммуномагнитная сепарация с последующей АТФ-метрией в экспрессиндикации шигелл Зонне: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. – Москва, 2005. – 25 с.
9. *Горощенко Я. Г.* Химия титана. – Киев: Наук. думка, 1970. – 415 с.
10. *Филд Р., Коув П.* Органическая химия титана / Под ред. О. В. Ногиной. – Пер. с англ. – Москва: Мир, 1969. – 263 с.
11. *Brinker C. I., Scherer C. W.* Sol-Gel Science. – Boston, San Diego, New York: Acad. Pres. Inc. – 1990. – 908 p.
12. *Якименко О. А., Еременко А. М., Смирнова Н. П. и др.* Фотопроцессы в наноразмерных TiO₂ и TiO₂/SiO₂ пленках и порошках: фотоиндуцированный перенос заряда от адсорбированного пиренметанола: Автореф. докл. Третьей междунар. конф. “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (Санкт-Петербург, Россия, 2001). – Санкт-Петербург: НИИХ СПбГУ, 2001. – С. 459–460.

13. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. – Мир: Москва, 1969. – 514 с.
14. *Коваленко А. С., Гринь С. В., Ильин В. Г.* Особенности темплатного синтеза мезопористых материалов на основе титано-кремниевых эфиров // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – **40**, № 1. – С. 46–51.
15. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 505 с.

Институт хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшло до редакції 24.02.2006