

Малинбаева А.О., Иргибаетова И.С., Мендигалиева С.С.
(Евразийский национальный университет им.Л.Н.Гумилева)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И ВНЕДРЕНИЕ ИХ В ПОЛИМЕРЫ

Аннотация. В данной статье рассматриваются исследования, посвященные различным методам получения металлических наноматериалов и изучению их структуры и свойств, что является в настоящее время одной из актуальнейших проблем металловедения.

Ключевые слова: ферромагнитные наночастицы, водный метод синтеза, наночастицы покрытые полимерами, внедрение наночастиц.

Annotation. This article discusses the research devoted to various methods of obtaining metallic nanomaterials and the study of their structure and properties, which is currently one of the most urgent problems of metal science.

Key words: ferromagnetic nanoparticles, aqueous synthesis method, nanoparticles coated with polymers, the introduction of nanoparticles.

Цели и задачи работы:

Разработка технологии водного метода синтеза ферромагнитных материалов на основе железа, исследование их структуры и свойств, а также изучение возможности их использования для различных применений.

Для достижения поставленной цели потребовалось:

- Теоретическое изучение условий образования наночастиц при водном методе.
- Создание усовершенствованной модели экспериментальной установки и изучение условий для получения неагломерированных наночастиц на основе железа водным методом синтеза.
- Изучение влияния экспериментальных параметров процесса синтеза на структуру, морфологию, химический состав, магнитные свойства наночастиц.
- Изучение возможности получения наночастиц сложного состава и частиц, покрытых различными оболочками.
- Оценка возможности практического использования полученных частиц для создания новых магнитных материалов.

Благодаря специфическим особенностям металлов в наноструктурном состоянии, таким как существенный вклад свойств поверхности, высокие внутренние напряжения, особые магнитные характеристики, возникающие благодаря однодоменности структуры, высокие каталитические свойства, наночастицы находят все большее

число потенциальных применений в металлургии, электронике, биологической, химической и фармацевтической промышленности. Основными характеристиками частиц, определяющими их свойства, при одинаковом химическом составе являются средний размер, дисперсия распределения по размерам, форма и состояние поверхности - факторы, сильно зависящие от технологии их получения.[1]

Среди известных методов, водный метод получения оксидо-железных наночастиц является наиболее многообещающим. Данное изобретение относится к области биосенсоров и, в частности, к способу получения магнитных наночастиц оксида железа, покрытых полимерами и функционализированные с лигандами и наночастицами, полученными соответственно.

Монодисперсность и водорастворимость наночастиц оксида железа покрытых олеиновой кислотой были синтезированы с использованием поверхностного и масштабируемого метода.

Наш метод который проходит в комнатной температуре включает смешивание кислого раствора солей железа с основным раствором гидроксида аммония для облегчения начального образования кристаллов оксида железа. Стабильность, кристалличность и форма этих наночастиц зависят от времени добавления и степени чистоты олеиновой кислоты и гептана.[2]

Для получения наших ферромагнитных наночастиц мы использовали соли железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Смешали их в соотношении 1:2 и перемешивали магнитной мешалкой около 10 минут.

Далее добавляли 10 мл NH_4OH и перемешивали 10 минут. После этого измеряли pH. Наш pH был равен 12, мы его довели до нейтральной среды, то есть 7.

После этого мы создали гидрофильную среду, для этого добавили олеиновую кислоту. В отдельную колбу налили олеиновую кислоту и гептан. Перед этим проверили чистоту гептана, для этого использовали рефрактометр и измерили угол оптического перелома гептана.

Далее две колбы нагревали в техническом глицерине при 90°C в течении 30 минут. После этого в колбу с наночастицами добавили олеиновую кислоту и нагревали еще в течении 30 минут. Далее при помощи ИКА RV 10 basic выпарили лишнюю жидкость. И получили готовые наночастицы железа.

В синтезированных наночастицах были уникальные магнитные свойства, в том числе суперпарамагнитные поведения и высокая спин-спиновая релаксация воды (R2). Вдобавок они обладают повышенной

пероксидазной активностью, по сравнению с сферическим оксидом железа. Таким образом, это высокопродуктивный синтетический метод для покрытых полимерами наночастиц оксида железа ускорит их использование в приложениях из магнитных датчиков, приборов и наноконпозиций с магнитными и каталитическими свойствами.

Магнитные наночастицы на основе оксида железа были широко используемые в различных биомедицинских приложениях, таких как магнитное разделение, магнитно-резонансная томография, гипертермия, магнитно-управляемая доставка лекарств, восстановление тканей и молекулярная диагностика. Для большинства приложений полимерное покрытие необходимо для улучшения устойчивости наночастиц в водной среде, свойств биосовместимости и сопряженности. Как правило, наночастицы оксида железа покрытые олеиновой кислотой, были успешно использованы в качестве контрастного агента магнитно-резонансной томографии (МРТ), из-за их сильной способности расщеплять протоны воды в окружающие ткани, что приводит к снижению МРТ сигналов. Кроме того, покрытие олеиновой кислотой и гептаном может быть сшито и функционализировано аминогруппами для облегчения конъюгации нацеливания лигандов для МРТ и диагностики в лабораторных диагностических приложениях. Современные синтетические процедуры для наночастиц оксида железа покрытых олеиновой кислотой включают образование ядра оксида железа в присутствии олеиновой кислоты, в качестве стабилизатора и покрывающего агента в щелочном растворе. В этих условиях, качество и количество полимера модулируют зарождение, рост и размер новообразованного нанокристалла оксида железа. Общая характеристика большинства зарегистрированных на месте процедур синтеза наночастиц оксида железа, покрытых олеиновой кислотой, является образование наночастиц с сферическим ядром оксида железа. Исследовательские усилия были направлены на производство маленьких, однородных и высокодисперсных сферических нанокристаллов. Только недавно, была признана важность формы наночастиц, в частности одномерной (1-D) структуры, такие как наностержни и нанотрубки, потому что они проявляют уникальные свойства, которые отличают их от соответствующих нулевых аналогов (0-D) или нанокристаллов. Особенно в случае оксида железа, 1-D было обнаружено, что наностержни демонстрируют интересные магнитные свойства из-за их анизотропической формы, такие как высокая температура и большая коэрцитивная сила по намагниченности в сравнении с их 0-D аналогами. В частности, методы синтеза, которые получают водорастворимые и стабильные покрытые полимером

наностержни идеально подходят для исследований, направленных на развитие магнитных биосенсоров и магнитных устройств. По этим причинам мы предположили, что это также будет выгодно разрабатывать новый, легкий, воспроизводимый и дешевый метод синтеза наночастиц оксида железа для лабораторных приложений.[3]

Насколько мы понимаем, еще не сообщалось, какой эффект будет иметь более крупные наночастицы (от 100 до 500 нм) на чувствительность анализа магнитной релаксации. Предполагалось, что цель индуцирует самосборку большого количества наночастиц что приводит к большим кластерам, так что они выпадают в осадок и как следствие могут представить систему бесполезной. [4]

Соответственно, здесь мы раскрываем простой, высокопродуктивный, комнатно-температурный метод синтеза на водной основе, который дает дисперсные наностержни оксида железа покрытые олеиновой кислотой и гептаном. Наш метод синтеза отличается от ранее описанных методов для наночастиц оксида железа в том, что олеиновая кислота и гептан не присутствует во время начального процесса нуклеации. Вместо этого олеиновая кислота и гептан добавляются на более поздней стадии. Этот «поэтапный» процесс, в отличие от процесса на месте, позволяет формирование стабильных, дисперсных и высококристаллических суперпарамагнитных наностержней оксида железа с уникальным магнетическим свойством, такие как высокая температура блокировки и улучшенная релаксивность воды.[5]

Преимущества настоящего метода:

1) Простой, экономичный и зеленый химический синтез, который не требует энергичных экспериментальных условий.

2) Синтез не требует использования токсичных реагентов и, следовательно, они очень биосовместимы.

3) Хорошая растворимость и стабильность образующихся частиц в воде.

4) Развитые частицы очень магнитные. Потому что они могут быть использованы в очень низкой концентрации для биологических приложений.

5) Амнированные частицы могут быть конъюгированы с белками и другими биомолекулами для чувствительного применения.

6) Могут быть использованы другие полимеры, потенциально получая наночастицы других форм и размеров. В частности, биоразлагаемые или биосовместимые полимеры, а именно, битум, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, среди прочих, могут быть использованы в методах.

К недостаткам этого метода относится узкий интервал варьирования среднего размера частиц, относительно низкая производительность. Сложно варьировать фазовый состав частиц или получать нанокапсулы в оболочках заданного состава. Поэтому совершенствование технологии водного метода синтеза с целью расширения возможностей метода и спектра получаемых материалов является актуальной задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1) Васильева Е.С., Спешилова А.Б. Получение, структура и свойства магнитных наночастиц и их применения для создания композиционных материалов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. СПб: СПбГПУ, 2006.-№4.-С. 109-113.

2) Особенности формирования и роста наночастиц на основе железа при окислении / Васильева Е.С., Толочко О.В., Мохаммад Ариф, Столярова Н.А., Блинов Л.Н. // «Высокие интеллектуальные технологии и генерация знаний в образовании и науке»: Материалы XII международной конференции.- СПб.: СПбГПУ.- 2005.- Т.1.-С.308-311.

3) Magnetic Properties of Oxide Coated Iron Nanopowders / Tolochko O., Lee D.-W., Vasilieva E., Kim D., Novikov E. // XIV International Conference Materials Engineering 2005: Book of Abstracts.- Kaunas: Technologija, 2005.-P.44-45.

4) The structure and magnetic properties of oxide coated iron nanoparticles /Tolochko O.V., Vasilieva E.S., Semenov V.G., Panchuk V.V., Lee D.W., Kim D., Choi C.J., Kim B.K. // Third Moscow International Symposium on Magnetism:Proceedings.- Moscow. MSU, 2005.- P. 145-148.

5) Попова Е.Н., Диденко А.Л., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кайдаш Е.А., Васильева Е.С., Толочко О.В., Lee D.W., Kim D. Синтез и свойства пленок нанокompозитов на основе полиимида с ферромагнитными наночастицами // Журнал прикладной химии.- 2006.- Т. 79, №8.- С. 1334-1336.