

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ ФЕРОМАГНІТНОГО КОЛОЇДА ЯК НАПОВНЮВАЧА ДЛЯ ПОЛІМЕТАКРИЛАТНИХ ДИСПЕРСІЙ

© Семенюк Н.Б., 2008

Досліджено особливості одержання феромагнітного наповнювача на основі колоїду Fe_3O_4 шляхом хімічного осадження та окисації солей Fe(III) та Fe(II) . Встановлено вплив природи стабілізатора на форму магнітних наночастинок і підтверджена можливість їх подальшого використання у дисперсійній полімеризації метакрилатів.

The peculiarity of obtaining of ferromagnetic fluid on the colloid Fe_3O_4 basis by the chemical precipitation and oxidation of the Fe(III) and Fe(II) salts were investigated. The stabilizer nature influence on the form of magnetic nanoparticles is determined and possibility of subsequent their use in dispersion polymerization of methacrylates is confirmed.

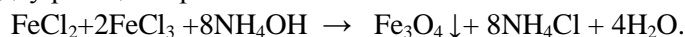
Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Розроблення і синтез матеріалів з розмірами частинок порядку нанометрів є об'єктом багатьох сучасних досліджень [1–3]. Одним з видів таких наночастинок є колоїдні частинки на основі феруму оксиду, який завдяки магнітним властивостям можна використовувати як наповнювач для одержання полімерних дисперсій, що мають широке застосування в мікробіології та медицині як носії біоактивних матеріалів, в медичній діагностиці і терапії, у впорядкуванні ДНК та вегетативному розмноженні, сепарації та очищенні протеїнів, іммобілізації ензимів, антитіл, нуклеїнових кислот та інших білків. Прикладами застосування технології магнітних полімерних носіїв є імунологічне обстеження системи контролюваного і направленою вивільнення ліків, контрастні агенти у формуванні відображення магнітного резонансу тощо [4].

Важливою проблемою, яку потрібно вирішувати в технології одержання наночастинок, є запобігання їхній агломерації. Для того, щоб побороти агломерацію і недостатнє енкапсулювання, наночастинки необхідно покрити стабілізатором для досягнення сумісності з полімерною матрицею. Гідрофільні частинки вимагають наявності гідрофобної поверхні для доброго диспергування у гідрофобному середовищі [3].

Мета роботи – дослідити вплив природи стабілізатора на процес одержання і диспергування феромагнітного колоїду і встановити придатність його для наповнення поліметакрилатних дисперсій.

Експериментальна частина. Синтез магнітного колоїду Fe_3O_4 здійснювали двома способами: хімічним осадженням солей Fe(III) та Fe(II) та окисацією-осадженням солей Fe(II) .

У першому випадку реакція перебігала за схемою



Синтез проводили у тригорлому реакторі з мішалкою та зворотним холодильником за температури 90 °C протягом 5 годин. На початку в реактор до водних розчинів феруму хлоридів за інтенсивного перемішування повільно додавали 25 % водний розчин амонію гідроксиду та стабілізатор. Отриманий колоїд промивали дистильованою водою до повного видалення солей амонію, відділяли магнітною сепарацією та сушили за температури 80 °C.

Одержання магнітного колоїду окисацією солей феруму здійснювали в такий спосіб: суміш стабілізатора поліетиленгліколю (ПЕГ) ($\text{MM}=4 \cdot 10^3$ або $6 \cdot 10^3$) та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні реагентів відповідно 70:3 мас.ч. розчиняли у дистильованій воді. Композицію продували протягом 30 хв азотом, після чого додавали 33 % розчин H_2O_2 . Реакція тривала 6 год за інтенсивного

перемішування, температури 50 °С та постійного рН=13, який підтримували 3М NaOH. Одержаний продукт промивали дистильованою водою і центрифугували, поступово переводячи магнітний колоїд з води в середовище етанолу.

Дисперсійну полімеризацію проводили в реакторі з мішалкою якірного типу (швидкість обертання мішалки – 400 об/хв) за температури 70 °С, тривалість синтезу – 17 год. Магнітний колоїд, одержаний за попередніми методиками, гомогенізували в суміші розчинників (толуен – 2-метилпропан-1-ол, етанол–вода) та стабілізатора на гомогенізаторі Ultrasonic Homogenizer 4710 (Cole-Palmer Instruments, USA) протягом 15 хв. Одержану дисперсію поміщали в реактор, додавали мономер (2-гідроксietилметакрилат (ГЕМА), гліцидилметакрилат (ГМА) або їх суміш з розчиненим у ньому ініціатором і продували азотом протягом 10 хв. Полімерні частинки з енкапсульованим магнітним колоїдом квантитативно промивали за допомогою магнітної сепарації та сушили з діетилового етеру.

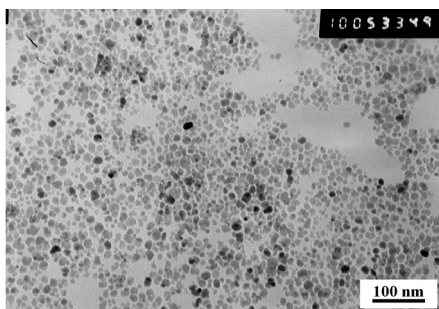
Результати досліджень та їх обговорення. Один із способів одержання монодисперсних сферичних частинок мікронного розміру – це метод дисперсійної полімеризації, який є проміжним між гомогенною і гетерогенною полімеризацією. Оскільки однією з істотних проблем, які виникають під час синтезу сферичних частинок мікронних розмірів, є проблема сепарації та очищення в малому об'ємі, то з метою її вирішення дисперсійну полімеризацію проводили в присутності феромагнітного наповнювача.

Феромагнітний наповнювач є стабільною колоїдною дисперсією феромагнітних частинок, покритих тонким шаром стабілізатора в немагнітному розчиннику. Прикладом таких частинок є сферичні магнітні частинки з типовим розміром 10 нм, які характерні для багатьох феронаповнювачів [5]. Одержання магнітного колоїду є доволі складним процесом, на який мають вплив різноманітні чинники, такі як рН середовища, природа і концентрація солей, гідроксиду та стабілізатора, присутність електроліту, температура. У цій роботі стабілізація магнітного колоїду була досягнута додаванням до композиції різних гідрофільних та гідрофобних сполук, зокрема таких, як олеїнова кислота, ПЕГ, карбоксиметилцелюлоза, поліакрилова кислота та полівінілпіролідон (ПВП) ММ 3,6·10⁵. Для порівняння впливу природи магнітного колоїду на властивості полімерних частинок поряд з синтезованими оксидами феруму використовували промисловий мегаміт.

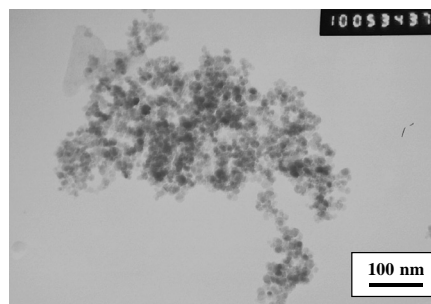
За першим способом одержання магнітні наночастинки, покриті гідрофобною олеїновою кислотою, синтезували шляхом хімічного осадження солей Fe(III) та Fe(II) [6] з їх водного розчину (концентрація 1,5 моль/дм³) 25 %-м водним розчином гідроксиду амонію за молярного співвідношення солей Fe(III):Fe(II)=2:1.

Олеїнова кислота була використана як стабілізатор покриття, що адсорбувалася на поверхні магнетиту внаслідок комплексоутворення карбоксильних груп з йонами феруму. Одержаний магнітний колоїд диспергували за допомогою ультразвуку в суміші толуен/2-метилпропан-1-ол. Задовільна дисперсність магнітних феромагнітних частинок, покритих олеїновою кислотою, в полярних розчинниках, напевне, є результатом їх більшої гідрофобності. Це можливо внаслідок різних взаємодій ненасичених ланцюгів з сусідніми ланцюгами та молекулами розчинника [7]. Олеїнова кислота в такий спосіб не тільки забезпечувала стабілізацію феромагнітних наночастинок, але також покращувала притягання між магнітними частинками і мономером під час полімеризації. Отже, олеїнова кислота, у присутності якої були отримані магнітні наночастинки розміром 5...15 нм (рис. а), виявилася найефективнішим стабілізатором колоїду, що використовувався як магнітний наповнювач у дисперсійній полімеризації метакрилатів у середовищі розчинників толуен/2-метилпропан-1-ол.

Досліджено стабілізацію магнітних наночастинок гідрофільними речовинами. З метою одержання феромагнітного колоїду, що легко диспергується в етанолі, який є насамперед найкращим середовищем для дисперсійної полімеризації ГМА [8], як стабілізатори магнітного колоїду були випробувані декстран, поліакрилова кислота та карбоксиметилцелюлоза. Встановлено, що магнітні частинки, покриті цими стабілізаторами, погано диспергувалися в етанолі. Вони осаджувалися і ускладнювали енкапсульовання наночастинок, тому не були використані в дисперсійній полімеризації ГМА. У випадку декстрану під час додавання етанолу спостерігається злипання магнітних частинок з утворенням великих агломератів.



а)



б)

*Знімок трансмісійного електронного мікроскопа магнітних наночастинок, покритих:
а – олеїноювою кислотою; б – ПЕГ*

Внаслідок цього детальніше було досліджене одержання магнітного колоїду, покритого ПЕГ та ПВП. З [9] відомо, що поверхні, покриті ПЕГ та ПВП, є біосумісні, не антигенні, не алергічні та протеїностійкі, тому що ПЕГ та ПВП мають незаряджені гідрофільні залишки та високу поверхневу активність, що сприяє стеричному відштовхуванню. Тому магнітні феронаночастинки були поверхнево модифіковані ПЕГ та ПВП, попередньо розчиненими в розчині цих солей. Концентрацію стабілізаторів змінювали в межах 12–15 мас.%.

Однією з важливих вимог до наночастинок є підтримання їхніх фізичних властивостей після сушіння. Однак висушені магнітні частинки, стабілізовані ПЕГ та ПВП, не диспергуються в етанолі. Уникаючи сушіння, проводилась декантація води і подальше використання седименту в дисперсійній полімеризації ГМА у спиртовому середовищі. ПЕГ-стабілізовані магнітні наночастинки добре диспергувалися у водному розчині етанолу. Оскільки розмір магнітних частинок, стабілізованих ПЕГ, сягає 10...15 нм, як показує знімок трансмісійного мікроскопа (рис. б), то можна прогнозувати розміщення наночастинок феруму оксиду всередині мікросфер. Аналогічні результати одержані під час використання як стабілізатора високомолекулярного ПВП.

На відміну від методу осадження у процесі окисації ПЕГ додавали до реакційної композиції вже перед реакцією взаємодії FeSO_4 з H_2O_2 . Внаслідок підвищеної в'язкості розчину з розподіленими у ньому магнітними наночастинками з'явилась проблема з промиванням колоїду, а внаслідок швидкого перетворення Fe_3O_4 у Fe_2O_3 виникала необхідність проведення процесу промивання в атмосфері азоту, що ускладнювало технологічний процес.

Формування колоїдного феруму оксиду дуже залежить від рН середовища. За дуже високого рН середовища (рН=13) і в нейтральному середовищі (рН=7) одержують різновидності оксиду феруму [10], які не проявляють магнітних властивостей. У роботі намагалися одержати якісний магнітний колоїд, який би відповідав висунутим до нього вимогам (за рН = 8...10 та $T=50$ °C). Проте одержаний феруму оксид через короткий проміжок часу оксидує на повітрі, втрачаючи поступово свої магнітні властивості, тому ми зупинилися на першому розглянутому способі одержання магнітних наночастинок шляхом хімічного осадження солей Fe(III) та Fe(II), які в подальшому використовували в дисперсійній полімеризації як магнітний наповнювач.

Використовуючи магнітний колоїд як наповнювач, здійснено дослідження дисперсійної як гомополімеризації метакрилатних мономерів, а саме – гідрофільного ГЕМА та гідрофобного ГМА, так і їх кополімеризації у середовищі розчинників – суміші 2-метилпропан-1-олу з толуеном та води з етанолом. Результати досліджень магнітних наночастинок, стабілізованих різними речовинами та енкапсульованих полімерними мікросферами під час дисперсійного процесу, наведено в таблиці.

Кількість магнітного колоїду в полімеризаційній композиції також має вплив на розмір полімерних частинок. Підвищення кількості магнітного наповнювача у мономерній фазі з 4 до 25 мас.% (з 6 до 19 мас. % у перерахунку на Fe) приводить до збільшення розмірів полімерних частинок (таблиця), що можна пояснити захопленням більшої кількості наночастинок полімером.

**Стабілізація феромагнітного колоїду, що використовується
в полімеризації ГЕМА та ГМА**

Стабілізатор	Полімеризаційне середовище (мас.ч./мас.ч.)	Результат полімеризації	Fe, мас. %		d _n , μm
			мономерна фаза	полімер	
Олеїнова кислота	толуен/2-метил-пропан-1-ол (19/15)	+	6,2	6,0	2,9
			12,4	9,8	3,1
			18,6	12,2	3,7
Поліетиленгліколь	вода/етанол (1/33)	+	3,6	3,0	1,1
			6,2	5,0	1,1
			9,3	7,5	1,3
Карбоксиметилцелюлоза	вода/етанол (2/15)	+	3,6	4,8	2,6
Полівінілпіролідон	вода/етанол (1/33)	+	3,6	3,0	0,9
			6,2	5,4	1,1
			9,3	7,1	1,2
Поліакрилова кислота	вода/етанол (2/15)	+	3,6	0,6	2,2
Декстран	вода/етанол (2/15)	-			

+ – формуються якісні частинки сферичної форми; – отримати сферичні частинки не вдалося.

Зростання кількості магнітного матеріалу в композиції призводить до більшого захоплення його в полімерну мікросферу, що є причиною покращання магнітних властивостей синтезованих полімерних частинок. Однак збільшення кількості магнітного колоїду в полімеризаційній композиції понад 20 мас. % сприяє утворенню дуже великих еліпсоподібних частинок. Оптимальним для одержання магнітних сферичних частинок виявилось додавання магнітного наповнювача на основі феруму оксиду в кількості 8–10 мас. % від кількості мономера.

Висновок. Дослідженнями встановлена можливість регулювання форми та розмірів магнітних наночастинок на основі феруму оксиду зміною природи стабілізатора та визначені умови подальшого використання феромагнітного наповнювача у дисперсійній полімеризації метакрилатів.

Робота виконана за сприяння Грантової агенції Чеської Республіки №525/02/0287 і Академії наук, проект № AVOZ4050913. Автор висловлює вдячність проф. Даніелю Гораку та проф. Суберляку О.В. за допомогу в обговоренні результатів досліджень.

1. Horak D., Semenyuk N., Lednický F. Effect of the reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2 – hydroxyethyl and glycidyl methacrylate in the presence of a ferrofluid // *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* – 2003. – Vol.41. – P.1848 – 1863. 2. Пат.5512332 США, МКИ H0F 001/00. Process of making resuspendable coated magnetic particles/ Liberti P., Piccoli S. (США); Immunivest Corp. – № 231379; Заявл.22.04.1994; Опубл. 30.04.1996; НКІ 427/550. – 23с. 3. Q. Yu, L. Zheng. Study of preparation and properties on magnetization and stability for ferromagnetic fluids// *Mater. Chem. and Physics.* – 2000. – Vol.66. – P.6 – 9. 4. Halbreich A., Roger J., Pons J. Functional Ferrofluids for Biomed. Applications, in *Microspheres, Microcapsules and Liposomes// Radiolabeled and Magnetic Particulates in Medicine and Biology.* – London: Arshady R. – 2001. – Vol.3. – P.459 – 491. 5. Zhang X.,Qin B., Wen G., Kwok Y. Magnetic colloids composed of metal nanoparticles of Fe// *Mater. Sci. and Engineering.* – 2001. – Vol.16. – P.119 – 121. 6. Пат. 3843540 США, МКИ K18F08/00. Production of magnetic fluids/ Reimers G., Khalafalla S. (США). – №598314; Заявл.22.04.1972; Опубл. 16.08.1974. НКІ 399/174 – 27 с. 7. Langmuir G. Fine magnetic particle for marking biological material and its production// *J. Magn. Mater.* – 2001. – Vol.194. – P.8 – 15. 8. Horak D., Shapoval P. Reactive poly(glycidylmethacrylate) microspheres prepared by dispersion polymerization// *J. of Polymer Sci: Part A: Polymer Chemistry.* – 2000. – Vol.38. – P.3855 – 3863. 9. Zhang Y., Kohler N., Zhang M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake// *Biomaterials.* – 2002. – Vol.23. – P.1553 – 1561. 10. Lai Qiong Yu, Lu Ji Zheng. Study of preparation and properties on magnetization and stability for ferromagnetic fluids// *Mater. Chem. and Physics.* – 2000. – Vol.66. – P.6 – 9.