

УДК 54.052

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И ВНЕДРЕНИЕ ИХ В ПОЛИМЕРЫ

Тулепберген Маржан Тулепбергенқызы

verdenova98@mail.ru

Магистрантка 2 курса факультета естественных наук ЕНУ им. Л.Н.Гумилева,

Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель - И.С.Иргibaева

Аннотация. Магниттік сұйықтықтарды синтездеу әдістері саласындағы зерттеулердің қазіргі жағдайына шолу жасалды. Негізгі назар инертті қабықтағы магниттік нанобөлшектерді қолданатын әдістерді талдауға аударылады. Мақалада магниттік нанобөлшектердің химиялық синтезінің соңғы жетістіктері қарастырылған. Магниттік материалдардың химиялық алынған нанобөлшектерінің құрылымын, пішінін, мөлшерін және монодисперстігін тұрақтандыру, бақылау мәселелері талқыланды. Магниттік нанобөлшектердің кейбір құрылымдық ерекшеліктері мен физикалық қасиеттері талданады, сонымен қатар бионанотехнологияда, медицинада және диагностикада олардың қолданылу салалары нақты мысалдармен көрсетілген.

Annotation. A review of the current state of research in the field of methods for the synthesis of magnetic fluids is carried out. the main focus is on the analysis of methods that use magnetic nanoparticles in an inert shell. the review considers the latest achievements in the chemical synthesis of magnetic nanoparticles. the problems of stabilization and control of the structure, shape, size, and monodispersity of chemically obtained nanoparticles of magnetic materials are discussed. Some features of the structure and physical properties of magnetic nanoparticles are analyzed, as well as specific examples of their application in bionanotechnology, medicine and diagnostics.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, коллоидный раствор, магнитная жидкость, магнетит, ферромагнит.

Key words: magnetic nanoparticles, colloidal solution, magnetic liquid, magnetite, ferromagnet.

В последние десятилетия активно создаются новые материалы с пониженной размерностью. Среди их многообразия можно выделить магнитные наноматериалы, например магнитные однодоменные частицы, которые нашли широкое применение в различных областях техники [1].

Современные методы получения наночастиц магнитных материалов можно разделить на две группы – основанные на получении наночастиц из компактных материалов или же, в противоположность, основанные на сборке наночастиц из атомов, ионов, молекул. В сравнении с методами получения магнитных наночастиц по принципу измельчения (испарение-конденсация [2], лазерная абляция [3], дробление компактных материалов в шаровых мельницах [4]), концепция сборки «снизу» располагает большим числом возможностей для контроля над размерами, формой, составом, структурой, процессами самоорганизации и физическими свойствами наночастиц. Удобным инструментом воплощения такого подхода являются методы химического синтеза наночастиц, представляющие собой и сочетающие в себе подходы неорганического, металлорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобным им системах. Благодаря такой гибкости, химические методы открывают большие возможности для изучения и более глубокого понимания фундаментальных изменений магнетизма в нано и микромасштабах.

Наиболее распространенный способ получения наночастиц магнетита – жидкофазный метод химической конденсации (ХК), предложенный Элмором [5], в основе которого лежит процесс осаждения солей двух- и трехвалентного железа концентрированным водным раствором аммиака. В [6] сообщается о получении методом ХК частиц размером от 2 до 20 нм при среднем размере ~ 7 нм. Авторы [7] приводят данные о том, что средний размер частиц магнетита, полученных методом ХК согласно изображениям электронной микроскопии, составляет $7,5 \pm 0,5$ нм. В подавляющем количестве рассмотренных нами работ сообщается о получении частиц магнетита жидкофазным методом ХК среднего размера от 7 до 15 нм. В этой области размеров частицы магнетита при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. Они характеризуются практически нулевой остаточной

намагниченностью (M_r). Такая характеристика важна для медико- биологических применений, например при транспорте лекарственных препаратов по кровеносным сосудам малого диаметра, в которых крайне нежелательна агрегация частиц.

Общие свойства ферромагнитных наночастиц и стабилизация.

В процессе получения наночастиц всегда встает вопрос их стабилизации. Наночастицы размером 1–20 нм обладают высокой поверхностной энергией, и для них трудно подобрать действительно инертную среду [8]. Поэтому на поверхности каждой наночастицы всегда имеются продукты ее химической модификации, которые существенно влияют на свойства наноматериала. Это особенно важно в случае магнитных наночастиц, модифицированный поверхностный слой которых может иметь совсем иные магнитные характеристики, нежели ядро частицы, и взаимодействие внутренних атомов с внешними может приводить к серьезным изменениям в магнитном поведении наночастиц. Зачастую исследователи стремятся стабилизировать наночастицы в процессе их получения, чтобы на выходе иметь продукт, постоянный по своим свойствам.

Магнитная жидкость состоит из дисперсной твердой магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора. Свойства магнитной жидкости определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов, варьируя которые, можно в довольно широких пределах изменять свойства МЖ.

Магнитные наночастицы вследствие малости их размеров (5–15 нм) находятся в интенсивном броуновском движении, что обеспечивает седиментационную устойчивость магнитных коллоидов и их равномерное распределение по объему жидкости. Для агрегативной и пространственной устойчивости коллоидных систем на основе магнитных частиц необходимо, чтобы сближение частиц вызывало появление сил отталкивания между ними. Это может достигаться двумя способами: либо путем введения в МЖ определенного количества стабилизатора – ПАВ, либо за счет использования ионной жидкости в качестве несущей. Обычно в качестве ПАВ используют вещества, состоящие из полярных органических молекул, строение которых характеризуется наличием короткой функциональной группы (щелочной, кислотной и др.) и длинной хвостовой цепочки (углеводородной, фторуглеродной и др.). Часто в качестве классического стабилизатора для магнитных жидкостей используется олеиновая кислота.

Устойчивые магнитные жидкости содержат частицы размером 5–15 нм. Если размер частиц превышает 30–40 нм, то такие жидкости уже являются магнитореологическими. Их особенностью является резкое увеличение вязкости под воздействием магнитного поля, а в сильных полях они могут полностью затвердевать. Такое свойство позволяет отнести их к так называемым «умным» материалам с нелинейным откликом на внешнее воздействие [9]. Магнитные частицы для МЖ являются однодоменными, для магнитореологических жидкостей – полидоменными. Классификации магнитных жидкостей по размерам магнитных частиц проведены в работах. Отметим, что синтез, исследование и использование магнитных жидкостей начали интенсивно развиваться с 1960-х годов, т.е. задолго до появления термина «нанотехнология» [10]. Несмотря на название, ферромагнитные жидкости (МЖ) не проявляют ферромагнитных свойств, поскольку не сохраняют остаточной намагниченности после исчезновения внешнего магнитного поля. Поэтому МЖ являются парамагнетиками и их часто называют суперпарамагнетиками из-за высокой магнитной восприимчивости.

Так как магнетизм является проявлением коллективного взаимодействия атомных магнитных диполей, то на него оказывают сильное влияние температурный и пространственный факторы. Когда размер частицы ферромагнетика или ферримагнетика становится меньше критического значения, частица переходит из полидоменного в однодоменное состояние. Критический размер однодоменной частицы зависит от ее формы, температуры и

кристаллической магнитоанизотропии. При дальнейшем уменьшении размера частицы тепловой энергии оказывается достаточно, чтобы хаотизировать магнитные диполи за короткий промежуток времени. Такие маленькие частицы не имеют собственного магнитного момента в отсутствии внешнего поля, но в его присутствии существенно усиливают магнитное поле. Эти частицы подобны парамагнитным атомам, но с очень большим собственным магнитным моментом. Они являются суперпарамагнетиками и в последнее время также используются для синтеза магнитных жидкостей [11].

Цель настоящей работы – изучение магнитных свойств наночастиц магнетита и внедрение их в полимеры.

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 .

Соответственно, здесь мы раскрываем простой, высокопродуктивный , комнатно-температурный метод синтеза на водной основе, который дает дисперсные наностержни оксида железа покрытые олеиновой кислотой. 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.[12]

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 нанокapsулы в оболочках заданного состава. Поэтому совершенствование технологии водного метода синтеза с целью расширения возможностей метода и спектра получаемых материалов является актуальной задачей.

Результат

Магнетит Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) - сложный оксид железа одновременно содержащий ионы II и III валентного железа. Частицы в таких магнитных жидкостях не оседают на дно, и последние сохраняют свои рабочие характеристики в течении многих лет.

В лабораторных условиях нами разработана методика, приведенная выше, с целью синтеза качественных магнитных наночастиц из кристаллогидратов железа, их максимального развития и упрощения процесса их синтеза. В результате мы получили не только размерные

магнитные частицы нано, но и усовершенствовали их гидрофобными, не реагируя на реакцию с водой. Используемая в этих целях олеиновая кислота показала себя с лучшей стороны. Также кристаллогидраты $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показали себя экономически эффективными и эффективными в процессе обработки. А полученные битум с МН есть возможность использование в качестве инновационного метода закрытия микротрещин в битумных материалах с использованием магнитно-активируемых наночастиц оксида железа в качестве нагревательных агентов.

Список использованных источников

1. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // *Успехи химии*. – 2005.– Т. 74, № 4. –С. 539–574.
2. Zhang J., Takahashi Y.K., Gopalan R., Hono K. Microstructures and coercivities of SmCo_x and $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ films prepared by magnetron sputtering // *JMMM*, 2007, 310, 1–7.
3. He Y., Sahoo Y., Wang S., Luo H., Prasad P.N., Swihart M.T. “Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8. P. 335–342.
4. Frandsen C., Morup S. “Reversible aggregation and magnetic coupling of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles”. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, 18. P. 7079–7084.
5. Elmore W. C. / *Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures* // *Phys. Rev.* –1938. – V. 54. P. 309–310.
6. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. *Магнитные жидкости*.- М.: Химия, –1989. – 239 с.
7. Николаев В.И., Шипилин А.М., Захарова И.Н. / Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра // *Физика твёрд. тела*. – 2001. – Т. 43, №. 8. – С. 1455–1457.
8. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // *Росс. Хим. Журнал*, 2000, XLIV, 6, с. 23–31.
9. Joseph, Mathew, 2014; Genc, Derin, 2014; Kaur et al., 2014; Faraji et al., 2010 *Ferrofluids: synthetic strategies, stabilization, physicochemical features, characterization, and applications* // *ChemPlusChem*. 2014. Vol. 79, No. 10. P. 1382–1420.
10. Bingshe X., Junjie G., Xiaomin W., Xuguang L., Hideki I. Synthesis carbon nanocapsules containing Fe, Ni or Co by arc discharge in aqueous solution // *Carbon*. 2006. Vol. 14. P. 2631–2634.
11. Borysiuk J., Grabiasa A., Szczytkob J. et al. Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis // *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 1693–1701.
12. 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 нанокомпозитов на основе полиимида с ферромагнитными наночастицами // *Журнал прикладной химии*.-2006.- Т. 79, №8.- С. 1334-1336.