

Л.С. Семко, Л.П. Сторожук, С.В. Хуторний, П.П. Горбик

Перетворення бутилортотитанату на поверхні магнетиту в присутності плуроніка

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03154, Україна,
e-mail: storozhukl@mail.ru*

Із застосуванням темплатного синтезу розроблено методику одержання магнітокерованих нанокмполімер Fe₃O₄/TiO₂ з підвищеною питомою поверхнею до 320 м²/г. Як темплат використано кополімер блок-поліетиленгліколь-блок-поліпропіленгліколь-блок-поліетиленгліколь (плуронік-123). Вивчено процеси перетворення *n*-бутилортотитанату (БОТ) на поверхні магнетиту в TiO₂ в присутності ПЛ при нагріванні, а також досліджено структуру, магнітних та адсорбційних властивостей нанокмполімерів Fe₃O₄/TiO₂. Показано що максимальна температура термообробки нанокмполімерів складає 500 °С. Встановлено, що питома намагніченість насичення (σ_s) нанокмполімерів Fe₃O₄/TiO₂ при варіюванні вмісту ПЛ знаходиться в межах від 3,75 до 3,96 мкТл·м³/кг, при цьому H_c – 1,47-1,61 кА/м. Отримано магнітокеровані адсорбційні комплекси типу Fe₃O₄/TiO₂/ДНК.

Ключові слова: магнітокеровані нанокмполімери, темплат, плуронік, ДНК, адсорбційний комплекс.

Стаття постуила до редакції 08.07.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Однією з актуальних задач із конструювання магнітокерованих наноструктурних матеріалів є створення адсорбентів. Такі адсорбенти можуть бути використані не тільки для адсорбції іонів металів та інших неорганічних речовин, але й для одержання імуносорбентів та імуномагнітних комплексів, які можуть застосовуватися для очистки крові від вірусів, онкології, імуноаналізі, сепарації клітин [1-5]. Слід зазначити, що ультрадисперсні частинки дуже повільно осаджуються у розчинах, тому є певні проблеми за умови їх промивки і очистки. На відміну від останніх магнітокеровані наноструктурні матеріали мають наступні переваги в порівнянні з традиційними адсорбентами: швидке осадження частинок нанокмполімерів у магнітному полі в процесі їх очистки від домішок або з імобілізованим на поверхні адсорбатом, а також направлений транспорт лікарського препарату в задане місце живого організму.

Раніше нами були розроблені методику синтезу магніточутливих нанокмполімерів магнетит/діоксид кремнію (Fe₃O₄/SiO₂), магнетит/діоксид титану (Fe₃O₄/TiO₂) та ієрархічно побудованих багатшарових нанокмполімерів Fe₃O₄/SiO₂/поєднуючий шар/поліакриламід для адсорбції переважно нуклеїнових кислот [6]. Проте такі наноструктурні матеріали мали, на наш погляд, низькі значення питомої поверхні (60-120 м²/г), що

нас не задовольняло. Окрім того синтез був досить складним. Тому актуальним було завдання розробити методику одержання магніточутливих нанокмполімерів з підвищеною питомою поверхнею, що в свою чергу сприяло б збільшенню адсорбційної ємності адсорбентів при збереженні магнітних характеристик та однаковоу вмісті TiO₂.

На сьогоднішній день досягнуто значних успіхів в створенні немагнітних мезопористих мезофазних матеріалів (МММ), питома поверхня яких може досягати 1200 м²/г [6-11]. Але існує дуже мало робіт присвячених збільшенню зовнішньої поверхні магніточутливих адсорбентів [6]. В [6] нами запропоновано для збільшення питомої поверхні магнітокерованих нанокмполімерів використання формоутворювачів структури поверхні, більшість яких застосовується при темплатному синтезі (поліпропіленгліколь, поліетиленгліколь, полівініловий спирт, їх кополімери, декстран, галогеніди алкілпіридинію, тощо). Відомо, що питома намагніченість композитів Fe₃O₄/TiO₂ зменшується зі зростанням товщини та маси їх немагнітного шару [12-15]. Тим не менше, процеси модифікування поверхні магнетиту TiO₂ в присутності формоутворювачів структури поверхні недостатньо вивчені. Нема чіткої ясності відносно ефективності використання різних темплат для збільшення питомої поверхні адсорбентів. Окрім того, некоректне проведення синтезу може привести до окиснення магнетиту та втрати його магнітних

властивостей. Як показали наші попередні дослідження перспективним формоутворювачем структури поверхні для розробки магнітокерованих наноструктурних нанокомпозитів є кополімер блок-поліетиленгліколь-блок-поліпропіленгліколь-блок-поліетиленгліколь Pluronic-123 (ПЛ).

Мета даної роботи: вивчення процесів перетворення *n*-бутилортотитанату (БОТ) на поверхні магнетиту в TiO_2 в присутності ПЛ при нагріванні, а також дослідження структури, магнітних та адсорбційних властивостей нанокомпозитів Fe_3O_4/TiO_2 .

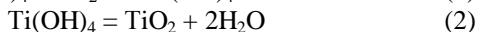
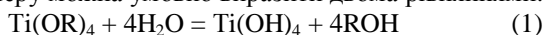
I. Методики та методи дослідження

Об'єктами дослідження даної роботи є нанокомпозити на основі магнетиту типу Fe_3O_4/TiO_2 , поверхневий шар (TiO_2) яких було отримано з використанням ПЛ в умовах золь-гель синтезу. Магнетит та нанокристалічна структура його частинок детально описана нами в [14, 16]. Магнетит отримували реакцією співосадження суміші двох- та трьохвалентного заліза в надлишку водного розчину аміаку. Очистку Fe_3O_4 від залишків непрореагованих солей проводили шляхом промивки дистильованою водою в постійному магнітному полі. Технологічні рішення золь-гель синтезу представлені в [17].

Для отримання нанокомпозитів на основі магнетиту, модифікованого діоксидом титану, як модифікуючий агент використовували БОТ.

Запропонована нами методика магнітного шаруватого матеріалу основана на реакції перетворення БОТ на поверхні магнетиту в TiO_2 в присутності формоутворювача поверхні (ПЛ). Це перетворення включає такі процеси: гідроліз БОТ; змішування продуктів попереднього гідролізу з розчином ПЛ; наступна конденсація продуктів гідролізу з утворенням полімерів; видалення ПЛ і руйнування полімеру при підвищеній температурі з утворенням аморфного TiO_2 , наступна його кристалізація в анатаз.

У відповідності із розробленою нами методикою для розрахунку кількості продуктів синтезу весь процес гідролізу, поліконденсації та руйнування полімеру можна умовно виразити двома рівняннями:



Однак ці рівняння не відображають утворення проміжних продуктів синтезу. Більш детально питання процесів перетворення ортотитанатів в TiO_2 без використання темплат обговорювались нами в [13, 18].

На першій стадії синтезу готували порошок зволоженого магнетиту і розчин БОТ в безводному бутиловому спирті. Окремо готували розчин ПЛ в бутиловому спирті, додавали його до розчину ортотитанату та проводили їх змішування. Кількість ПЛ варіювали в залежності від складу композиту. Далі порошок магнетиту засипали в скляну ємність, проводили перемішування зволоженого магнетиту з модифікуючою композицією на основі ортотитанату

та ПЛ в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2 протягом 10-20 хв. В процесі змішування відбувається перехід золь фракції продуктів гідролізу БОТ в гель. Одержаний гель сушили від залишків бутилового спирту при температурі $105^\circ C$ протягом 6 год. На наступній стадії проводили термообробку при температурі $450-500^\circ C$. Далі проводили промивку одержаного порошка ізопропіловим спиртом при температурі $85^\circ C$ для видалення залишків продуктів розкладу ПЛ. Відомий метод центрифугування не дає високий ступінь очистки, тому для осадження композиту використовували магнітне поле. Осадження проводили в неоднорідному полі постійного магніту у спеціальних комірках при напруженості 80-200 кА/м.

Вміст TiO_2 змінювали від 0,1 до 0,5 г на 1 г магнетиту (від $1,67 \text{ ммоль}$ до $8,3 \text{ ммоль}$), що складало від $1,67 \cdot 10^{-5}$ до $8,3 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 м^2 . При розробці рецептури для одержання 1 моля TiO_2 брали 4,3 моля БОТ та надлишок води. Співвідношення TiO_2 : ПЛ варіювали від 0,1 : 0,00014 до 0,5 : 0,0007 у розрахунку на 1 г Fe_3O_4 .

Для вивчення процесів перетворення БОТ на поверхні магнетиту в TiO_2 було виготовлено модельні зразки варіантів 1-5. Варіант 1 відповідав порошку ПЛ. Нанокомпозити варіанту 2 одержували у відповідності із запропонованою методикою модифікування магнетиту TiO_2 з використанням модифікуючого агента БОТ, аналогічно як в [18], без застосування темплата. Вміст TiO_2 в розрахунку на 1 г магнетиту цього варіанту складав 0,3 та 0,5 г. Нанокомпозити варіантів 3 - 5 одержували такого ж самого складу, але з використанням в процесі синтезу як темплата ПЛ. Модельний зразок варіанту 3, 4 та 5 виготовляли у відповідності із запропонованою методикою модифікування, описаною вище, але за різних умов термообробки. Термообробку зразків 3, 4 та 5 проводили протягом 2 год. за температури 400, 450 та $500^\circ C$ відповідно. Одержані зразки нанокомпозитів варіанту 4 використовували для дослідження їх адсорбційних властивостей. Як адсорбат застосовували дизоксирибонуклеїнову кислоту (ДНК).

В результаті адсорбції ДНК на поверхні нанокомпозитів за методикою, аналогічною описаній в [6], одержано магнітокерований комплекс $Fe_3O_4/TiO_2/ДНК$.

Питому поверхню вихідного Fe_3O_4 та зразків Fe_3O_4/TiO_2 визначали за адсорбцією азоту (метод БЕТ) на приладі "Kelvin-1042" (Costech International Instruments). Для оцінки середнього розміру частинок магнетиту та його кластерів, а також для дослідження структури отриманих наноматеріалів використовували оптичну та електронну мікроскопію. Середній розмір кристалітів магнетиту визначали методом рентгеноструктурного аналізу. Рентгенограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінненні кобальтового аноду ($\lambda = 0,179021 \text{ нм}$) із графітовим монохроматором у відбитому пучку і геометрією зйомки за Бреггом-Брентано [19]. Для ідентифікації шару TiO_2 в нанокомпозиті використовували ІЧ-Фур'є

спектроскопію. Дослідження нанокompatитів проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі NEXUS фірми Thermo Nicolet (США) в діапазоні частот (ν) 400 - 4000 cm^{-1} .

Процеси перетворення БОТ на поверхні магнетиту вивчали методом термографії (диференційного термічного аналізу (ДТА) та диференційної термогравіметрії (ДТГ)). Криві ДТА, втрати маси ТГ та швидкості втрати маси ДТГ реєстрували на дериватографі Q-1500D фірми МОМ (Будапешт) в інтервалі температур 20 - 1000 °С за швидкості нагрівання 10 град/хв. Як еталон використовували Al_2O_3 . Проба досліджуваних зразків складала 150 мг. Для характеристики процесів, що відбуваються при термографічних дослідженнях, вводили наступні позначення: m_1 та m_2 – значення початкової маси та за певної температури відповідно; $\Delta m = m_1 - m_2$, де Δm – втрата маси, $\Delta m/m_1$ – відносне значення втрати маси зразка (%). Температури втрати маси: T_1 – початок, T_2 – 10 %, T_3 – 50 % від загальної втрати маси.

Для дослідження магнітних властивостей магнетиту та нанокompatитів на його основі, використовували вібраційний магнітометр. Частота і амплітуда вібрації зразка задавалися генератором коливальних та підсиленням низької частоти. Вимірювання проводились на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Зразки розмагнічених порошоків магнетиту та нанокompatитів поміщали в циліндричні комірки із немагнітного матеріалу діаметром 0,2 см і довжиною 2 см. Методика вимірювань описана в [20]. На основі експериментальних результатів будували циклічні залежності значень питомої намагніченості (σ) від напруженості магнітного поля (H) – петлі гістерезису. Використовуючи ці залежності, визначали наступні магнітні характеристики високодисперсного магнетиту і нанокompatитів: питому намагніченість насичення (σ_s), залишкову питому намагніченість (σ_r) і коерцитивну силу (H_c).

Процеси адсорбції ДНК на поверхні нанокompatитів визначали аналогічно, як в роботі [21]. При цьому використовували ДНК риби (лососся).

Для визначення кількості адсорбованої дезоксирибонуклеїнової кислоти Salmon sperm (ДНК) з розчину, її витримували з осадом функціоналізованого нанокompatиту від 30 хв. до 2 годин, а потім перевіряли кількість адсорбованого ДНК на спектрофотометрі Lambda-35 (Perkin-Elmer USA) при поглинанні 260 нм. На основі отриманих даних будували графік залежності кількості сорбованого ДНК на поверхні 100 мг нанокompatиту від рівноважної концентрації.

Для оцінки процесів десорбції ДНК як модельне середовище було обрано буфер ТЕ, який складається із суміші розчинів 10 мМ тріс(гідроксиметил)амінометана гідрохлорид (TRIS Cl) та 1моль етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA)) з рН = 8.

II. Результати та їх обговорення

Основні дані роботи представлено на рис. 1, 2.

Результати по вивченню порівняльних характеристик поверхні нанокompatитів, синтезованих з використанням ПЛ і без нього, свідчать про те, що при підвищенні вмісту TiO_2 від 0 до 0,5 г (на 1 г магнетиту) питома поверхня підвищується від 99 m^2/g (для немодифікованого магнетиту) до 320 m^2/g для нанокompatитів, синтезованих з використанням ПЛ. Найбільше значення питомої поверхні досягнуто при співвідношенні TiO_2 до ПЛ 0,7 : 0,0007. Слід відмітити, що модифікування поверхні магнетиту без використання в процесі синтезу ПЛ призводить до зниження питомої поверхні нанокompatитів. Так, для зразків із вмістом 0,5 TiO_2 г (на 1 г магнетиту), одержаних без цього кополімеру, питома поверхня складає лише 67 m^2/g . Таким чином, використання ПЛ в процесі синтезу привело до значного збільшення поверхні нанокompatитів у порівнянні з немодифікованим магнетитом (в 3,2 рази), так і з аналогічними (майже в 5 разів), при отриманні яких сополімер не використовувався [13, 18].

На основі вивчення структури магнетиту та нанокompatитів методом рентгенофазового аналізу одержані наступні результати. Ідентифікована фаза магнетиту. На дифрактограмі нанокompatиту Fe_3O_4 (рис. 1, крива 1) спостерігаються піки при $2\theta = 21,2, 35,2, 41,5, 50,8, 67,6, 74,6$ з міжплощинними відстанями 2,865, 2,546, 2,158, 1,792, 1,381, 1,267 Å, що відповідають кристалічній фазі магнетиту (JCPDS

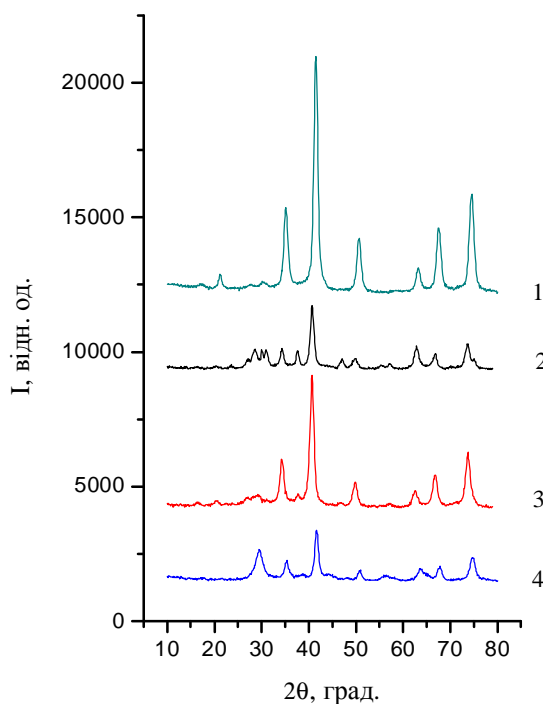


Рис. 1. Дифрактограми магнетиту (1) і нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ з різним вмістом TiO_2 на 1 г магнетиту: 0,1 – (2); 0,3 – (3); 0,5 – (4). Вміст ПЛ складав 0,7 г на 1 г магнетиту.

№ 19-629, 24-081). Окисленої фази магнетиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не виявлено.

При умові мінімального вмісту модифікатора в нанокompозиті (рис. 1, крива 2) на дифрактограмі з'являються слабкі піки (при $2\theta = 24,05, 28,15, 31,25, 32,7^\circ$ з міжплощинними відстанями 1,84, 1,48, 1,34 і 1,31 Å відповідно), які відповідають фазі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS №33-664), що свідчать про утворення несущільного шару TiO_2 .

На відміну від немодифікованого магнетиту в порошках нанокompозитів, одержаних з використанням темплатного синтезу, що містять TiO_2 в кількості 0,3 - 0,5 г на 1 г магнетиту, та витриманих при температурі 500°C, фракція $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не спостерігалася (рис. 1, криві 3, 4). На дифрактограмах цих нанокompозитів присутні піки при $2\theta = 29,5, 58,1^\circ$ з міжплощинними відстанями 3,02, 1,50 Å, що відповідають кристалічній фазі анатазу TiO_2 (JCPDS № 78-2486). Цей факт дає можливість припустити наявність суцільного покриття модифікатора для вищезгаданих зразків. Встановлено також, що зі збільшенням вмісту TiO_2 в поверхневому шарі нанокompозитів, збільшується інтенсивність піків анатазу.

Використання вказаних методів дало можливість встановити, що отримані порошки нанокристалічного магнетиту мають наступні характеристики: середній розмір частинок 0,1 - 0,2 мкм, нанокристалітів – 10 - 13 нм. Попередні розрахунки з використанням даних електронної мікроскопії показали, що товщина шару TiO_2 на Fe_3O_4 складає 2-6 нм. При таких значеннях шару TiO_2 важко стверджувати про утворення впорядкованої мезопористої структури. З використанням формули Шеррера [19] визначено розміри кристалітів анатазу. Встановлено, що ці розміри залежать від умов термообробки нанокompозитів. Для зразків нанокompозитів варіантів 1-5 при умові термообробки 450 С розміри кристалітів складають 3 - 6 нм .

Для визначення температурного режиму термообробки нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, одержаних в результаті темплатного синтезу з використанням ПЛ, розглянемо дані, отримані методом термографії (рис. 1). Виходячи з одержаних термограм (рис. 1а), що відповідають перетворенню ПЛ при нагріванні, бачимо, що за температури 60 °С на кривій ДТА спостерігається мінімум, що свідчить про втрату адсорбованої води. При цьому при підвищенні температури від 22 до 60 °С спостерігається лише 0,12 % відносного значення втрати маси ($\Delta m/m_1 = 0,12\%$). За умови зростання температури понад 145 °С відбувається значне підвищення кривої ДТА, що відповідає процесам окиснення ПЛ та його термодеструкції. Так, в області температур 185 – 395 °С відбувається інтенсивна втрата маси. Найвища швидкість втрати маси спостерігається за температур 290 та 340 °С. Виявлено, що при зростанні температури від 145 до 245 °С $\Delta m/m_1 = 21,1\%$, в інтервалах температур 245-340 °С величина $\Delta m/m_1 = 59,1\%$, при підвищенні

температури від 340 до 395 °С $\Delta m/m_1 = 22,16\%$, від 395 до 420 °С $\Delta m/m_1 = 2,11\%$, від 420 до 480 °С $\Delta m/m_1 = 6,33\%$. При подальшому підвищенні температури від 480 до 1000 °С величина відносної втрати маси складає тільки 2,11 %. Слід зазначити, що за умови температур від 450 °С практично відбувається повний розклад ПЛ.

Механізми розкладу ПЛ в деякій мірі розглянуто в роботах [9].

На основі аналізу даних ядерного магнітного резонансу в [9, 22] показано, що в інтервалі температур 125 - 190 °С проходить фрагментація ПЛ на леткі органічні речовини, що пов'язано з окисненням поліпропіленових (ППО) блоків з утворенням альдегідів, кислот та спиртів. При збільшенні температури до 335 °С відбувається окиснення блоків поліетиленоксиду (ПЕО), оскільки при цій температурі вже не спостерігається сигнал, який пов'язаний з розкладом ПЕО, а саме (O-CH₃). Одержані нами результати добре узгоджуються з літературними даними [9]. Таким чином, T = 500 °С – максимальна температура термообробки, яка потрібна для розкладу ПЛ.

Розглянемо далі результати дослідження процесів перетворення БОТ в TiO_2 на поверхні магнетиту за умов темплатного синтезу та без використання темплат.

Раніше [23] при розробці нанокompозитів на основі терморозширеного графіту (ТРГ), модифікованого TiO_2 , нами вже вивчалися процеси перетворення БОТ на поверхні ТРГ. За допомогою методів ДТА, ДТГ и рентгеноструктурного аналізу встановлено, що при перетворенні БОТ в TiO_2 спостерігається ряд екзотермічних і ендотермічних ефектів. Так, екзотермічний процес з максимумом на кривій ДТА і мінімумом на кривій ДТГ ми віднесли до процесу полімеризації БОТ, ендотермічний ефект з мінімумом при 335 °С – до розриву зв'язків в полімерному покритті і утворенню аморфного TiO_2 , а екзотермічний ефект в області температур 429 - 558 °С з максимумом при 487 °С – до процесів кристалізації TiO_2 в анатаз.

Для вивчення процесів перетворення БОТ на поверхню магнетиту в TiO_2 розглянемо дані повного диференціального термічного аналізу зразка варіанту 2, одержаного у відповідності із методикою модифікування магнетиту модифікуючим агентом БОТ без використання ПЛ в процесі синтезу [12, 24].

Аналіз термографічних досліджень модельного зразка варіанту 2 (рис. 2) свідчить про наступне. При підвищенні температури на кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект з мінімумом при 103 °С, якому відповідає мінімум на кривій ДТГ за умови цієї ж температури. Встановлено, що початок втрати маси спостерігається при 50 С, а вже при 70 °С зразок втрачає 10 % маси. При подальшому підвищенні температури на кривій ДТА у межах температур 200-244 °С ми бачимо плече. При цьому в цій області майже не відбувається втрати маси, проте в інтервалі температур 20-285 С $\Delta m/m_1$ складає 50 %. За умови наступного підвищення температури від 248 до 458 °С на кривій ДТА спостерігається

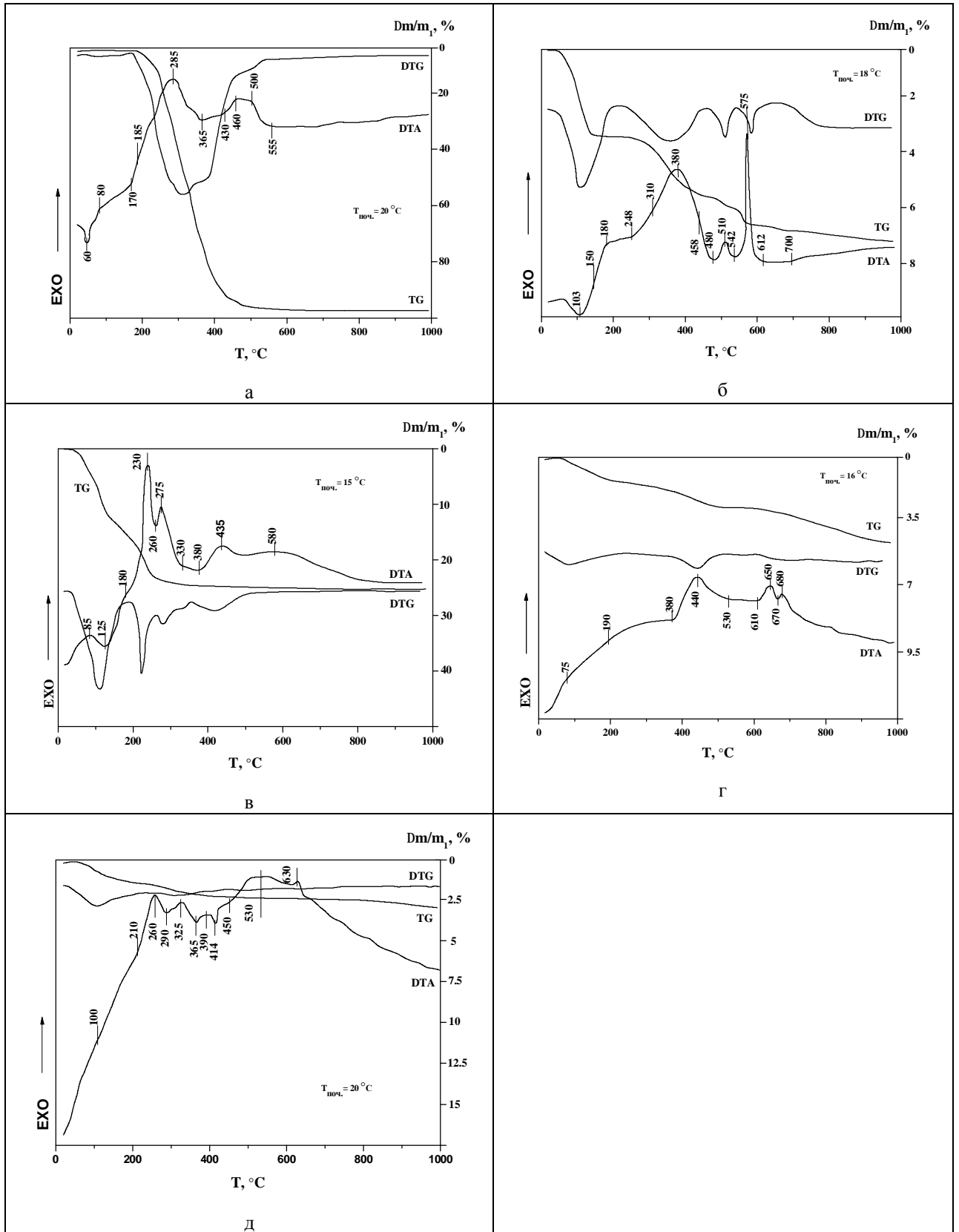


Рис. 2. Криві ДТА та термогравіметрії зразків ПІ (а) та нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂, отриманих без використання ПІ (б), та з його застосуванням (в, г, д). Вміст TiO₂ в нанокompозиті на 1 г магнетиту складає 0,3 г; ПІ –0,0007 г.

екзотермічний ефект з максимумом при 380 °С, якому відповідає мінімум на гілці ДТГ при 370 °С. Як показали наші попередні дані [24] та додаткові дослідження наявність цих процесів пов'язана з процесами поліконденсації олігомерів БОТ та утворенням політитанатів.

В результаті цього процесу виділяється вода, тому на кривій ДТГ спостерігається збільшення швидкості втрати маси. Подальше підвищення температури приводить до появи ендотермічних ефектів з мінімумом при температурі 480 і 542 °С. Ці ефекти ми пов'язуємо з розривом зв'язків в полімерному ланцюзі політитанатів і утворенням аморфного TiO_2 . В області температур 500-540 °С і 550-612 °С на кривій ДТА спостерігаємо екзотермічні ефекти з максимумом при $T = 500$ і 575 °С відповідно. Ці ефекти ми віднесли до процесу кристалізації аморфного TiO_2 в анатаз. Слід зазначити, що в результаті повного гідролізу БОТ на поверхні магнетиту утворюється $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (див. формулу 2). Перехід аморфного TiO_2 в анатаз супроводжується втратою води та залишків бутанолу. Тому на кривій ДТГ спостерігається мінімуми в області 500 та 580 °С. В області кристалізації 480 - 542 та 560 - 610 °С $\Delta m/m_1$ складає відповідно 0,3 % та 0,2%. При цьому при нагріванні зразка від 20 до 1000 °С $\Delta m/m_1$ складає 6,9 %. Одержані дані добре узгоджуються з результатами досліджень перетворення БОТ в TiO_2 на поверхні ТРГ [23].

Слід відзначити, що процеси перетворення БОТ в значній мірі залежать від умов термообробки зразків нанокompatитів. Так, при умові недостатнього часу для термообробки в атмосфері аргону або на повітрі процеси полімеризації олігомерів БОТ можуть здійснюватись при повторній термообробці, а також, при нагріванні зразка нанокompatиту в печі дериватографа.

Проведення темплатного синтезу з використанням ПЛ приводить до істотної зміни вигляду термограм (рис. 2, в). Так, на кривій ДТА для зразка варіанту 3, термообробленого при температурі 400 °С (рис. 2, в) за температури 110 °С спостерігається ендотермічний мінімум, який відповідає ефекту втрати адсорбованої води в нанокompatиті. В області температур 40-130 °С (ендотермічного мінімуму) $\Delta m/m_1$ складає 12,0 %. При подальшому підвищенні температури від 180 °С до 330 °С ми спостерігаємо ендотермічні ефекти з максимумом при 230 та 275 °С, відповідно на кривій ДТГ при 220 та 280 °С спостерігаються мінімуми. При порівнянні рис. 2, в з рис. 2, а та 1, б можна припустити, що в області температур 180-385 °С відбувається декілька процесів: інтенсивне окиснення ПЛ; видалення продуктів його термодеструкції, залишків БОТ, поліконденсації, утворення політитанатів та ін. Попередні дослідження [23] свідчать, що за $T=330-340$ °С можливий розрив зв'язків в поліортотитанатах та утворення аморфного TiO_2 . Подальше підвищення температури викликає кристалізацію аморфного TiO_2 в анатаз. В [25] показано, що цей процес може

відбуватися за температур вище 400 °С, переважно за умови 500-510 °С. Проте процеси кристалізації аморфного TiO_2 в значній мірі залежить від умов синтезу та термообробки [13].

Так, для зразка варіанту 4, отриманого після додаткової термообробки зразка варіанту 3 за умови 450 °С протягом 2 год. (рис. 2, г) спостерігаються наступні процеси. Температура початку втрати маси $T_1 = 40$ °С. За умови 85 °С спостерігається ендотермічний пік, який відповідає втраті адсорбованої води. При подальшому нагріванні зміна маси $T_2 = 85$, $T_3 = 440$ °С. В області температур 380-530 °С відбувається екзотермічний процес з максимумом на кривій ДТА і мінімумом на гілці ДТГ за умови $T = 440$ °С. Цей процес, найбільш ймовірно, пов'язаний з кристалізацією аморфного TiO_2 в анатаз. Втрата маси $\Delta m/m_1$ в області температур цього ефекту складає лише 0,9 %. Піки екзотермічного ефекту при $T = 650$ та 680 °С, вірогідно, пов'язані з додатковими процесами кристалізації фази TiO_2 в порах нанокompatиту. Загальна втрата маси при нагріванні від 20 до 1000 °С складає 4,9 %, а в інтервалі температур 600 - 1000 °С $\Delta m/m_1$ становить лише 2,0 %.

Подальше підвищення температури термообробки зразка варіанту 5 до 500 °С (рис. 2, д) у порівнянні із зразком варіанту 4 призводить до зміни вигляду термограм. З аналізу даних, представлених на рис. 1, д, можна припустити наступне. До температури 260 °С відбувається дегідратація (пік при 80 °С на кривій ДТА) та дегідроксилювання зразка. При подальшому підвищенні температури $T > 400$ °С ймовірна кристалізація TiO_2 у фазу анатазу. Найбільш інтенсивно цей процес відбувається в області температур 450-690 °С. При цьому зменшення маси зразка при підвищенні температури відбувається таким чином: $T_1 = 50$ °С, $T_2 = 60$ °С, $T_3 = 240$ °С. Нагрівання від 20 до 1000 °С призводить до загальної відносної втрати маси 2,6 %.

Таким чином, в залежності від умов проведення синтезу та умов термообробки можна одержувати шар TiO_2 на поверхні магнетиту в нанокompatиті як в аморфному, так і в кристалічному стані (анатаз).

Для оцінки можливих перетворень, що відбуваються на поверхні магнетиту, використовували метод ІЧ-Фур'є спектроскопії. Раніше в [13, 18] нами вже вивчались спектри нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, одержані без використання темплат. Порівняння смуг поглинання цих спектрів з аналогічними для зразків, одержаних з використанням в процесі синтезу ПЛ, свідчать про їх практичний збіг. Цей факт говорить про повне видалення ПЛ після термообробки.

Проаналізуємо далі магнітні властивості термооброблених нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, отриманих в процесі темплатного синтезу з використанням різного вмісту ПЛ. Для всіх зразків характерні вузькі петлі гістерезису аналогічні, які ми спостерігали в [7, 13, 18], що свідчить про низькі втрати при перемагнічуванні зразків. Такі петлі гістерезису типові для нанокристалічних матеріалів. Встановлено, що при варіюванні вмісту ПЛ в

нанокompозиті значення σ_s знаходиться в межах від 3,96 до 3,75 мкТл·м³/кг, а H_c збільшується від 1,01 до 1,61 кА/м. При цьому вміст ПЛ до термообробки практично не впливає на магнітні характеристики нанокompозитів:

Досліджено адсорбційні властивості нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂ за методикою аналогічною описаною в [6]. Попередні дослідження показали, що максимальна адсорбція ДНК на поверхні одержаних нанокompозитів складає 2,7 мг/г.

Встановлено, що проходить повна десорбція ДНК з поверхні нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂, отриманих з використанням ПЛ в процесі темплатного синтезу. Отже, одержаний адсорбент може бути застосований на певних стадіях очистки ДНК від домішок.

Висновки

Таким чином, при використанні темплатного синтезу із застосуванням ПЛ нами розроблено методику отримання магнітокерованих нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂ з високою питомою поверхнею. Показано, що використання ПЛ в якості темплату в синтезі привело до значного зростання їх поверхні (320 м²/г) в порівнянні з немодифікованим магнетитом (99 м²/г), а також з аналогічними зразками, при отриманні яких ПЛ не використовувався (130 м²/г). Найбільші значення питомої поверхні композитів одержано при співвідношенні TiO₂ до ПЛ 0,7 : 0,0007. Показано, що

покриття на поверхні магнетиту в умовах розробленого синтезу зберігає термічну стабільність нанокompозитів так, як і в нанокompозитах, синтезованих без темплатів. Досліджено процеси термодеструкції ПЛ в нанокompозитах при термообробці. Показано, що максимальна температура термообробки нанокompозитів складає 500 °С. Встановлено, що питома намагніченість насичення (σ_s) нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂ при варіюванні вмісту ПЛ знаходиться в межах від 3,75 до 3,96 мкТл·м³/кг, при цьому H_c – 1,47-1,61 кА/м. Виявлено, що на поверхні нанокompозитів відбувається адсорбція ДНК (максимальне значення – 2,7 мг/г). Встановлено, що з поверхні нанокompозитів Fe₃O₄/TiO₂, отриманих з ПЛ, проходить повна десорбція ДНК в ТЕ буфер.

Автори висловлюють подяку Дзюбенко Л.С. за допомогу в організації вимірювань отриманих експериментальних зразків за допомогою методів термографії.

Семко Л.С. – провідний науковий співробітник відділу наноматеріалів;
Сторожук Л.П. – науковий співробітник відділу наноматеріалів;
Хуторний С.В. – провідний інженер відділу наноматеріалів;
Горбик П.П. – завідувачий відділу наноматеріалів, доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] A.K. Gupta, M. Gupta. Biomaterials, 26, 3995 (2005).
- [2] P.P. Gorbik, A.L. Petranovska, L.P. Storozhuk, I.V. Dubrovin, L.S. Semko, V.F. Chehun, Himija, fizika ta tehnologija poverhni: Mizhvid. Zb. Nauk. Pr./In-t himii poverhni NAN Ukraïni (Naukova dumka, Kiïv), 11-12, 374 (2006).
- [3] Immobilizirovannye kletki i fermenty. Metody. Pod. Red. Dzh. Vudvorda (Mir, Moskva, 1988).
- [4] Pat.6924033 SSHA, Int. Cl. V32V 005/16, Silica adsorbent on magnetic substrate/ J.Neil, L.Lee. -№615998, 07.2003. - Prior 2.08.2005.
- [5] L.S. Semko, L.P. Storozhuk, P.P. Gorbik. Him., fiz. I Tehn.. Poverhn., 15, 113 (2009).
- [6] L.S. Semko, S.V. Hutornij, L.P. Storozhuk, P.P. Gorbik, N.V. Abramov, Nanostrukturnoe materialovedenie, 3, 29 (2010).
- [7] L.S. Semko, P.P. Gorbik, M.V. Abramov, O.G. Sirenko, I.V. Dubrovin, O.I. Orans'ka, Himija, fizika i tehnologija poverhnosti 14, 374 (2008).
- [8] Yufang Zhu, E. Kockrick, T. Ikoma et al. Chem. Mater, 21, 2547 (2009).
- [9] Wu.P., T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima. Chem. Mater, 14, 1657 (2002).
- [10] Y. Han, S. Wu, Y.Y. Sun et al. Chem. Mater. 14, 1144 (2002).
- [11] V.T. Hoang, Q.L. Huang, M. Eic et al. Langm, 21, 2051 (2005).
- [12] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk et al. Intern. Conf. Ukraine of Functional Materials (Crimea, Partenit. 2005), p. 273.
- [13] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk i dr. Him., fiz. i tehn. poverhn. 13, 370 (2007).
- [14] L.S. Semko, P.P. Gorbik, S.L. Revo, L.P. Storozhuk. Visn. kiïv. univ. Serija: fiz.-mat. nauki, 4, 76 (2006).
- [15] L.S. Semko, S.V. Hutornoj, N.V. Abramov i dr. Mizhvid. zb. nauk. pr. «Poverhnost'» (Naukova dumka, Kiïv, 18(3), 289 (2011).
- [16] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk ta in. Ukr. him. zhurn., 10, 84 (2007).
- [17] C.I. Brinker, C.W. Scherer. Sol-Gel Science. (Academic Press. Inc., Boston, San Diego, New York, 1990).
- [18] L.S. Semko, P.P. Gorbik, O.O. Chujko, L.P. Storozhuk, I.V. Dubrovin, O.I. Orans'ka, S.L. Revo, Dopovidi NAN Ukraïni 2, 150 (2007).

- [19] A. Gin'e. Rentrenografija kristallov (Gos. Izdat. fiz.-mat. lit., Moskva, 1961).
- [20] P.P. Gorbik, V.N. Mishhenko, N.V. Abramov, D.G. Usov, Ju.N. Troshhenkov, Poverhnost' 1(16), 165 (2009).
- [21] L.S. Semko, S.V. Hutornoj, L.P. Storozhuk, N.V. Abramov, Nanostrukturnoe materialovedenie 3, 39 (2012).
- [22] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo et al. Sci, 279, 548 (1998).
- [23] L.S. Semko, P.P. Gorbik, O.O. Chujko, Ja.I. Kruchek. Dopovidi NAN Ukraïni 2, 142 (2006).
- [24] L.S. Semko, P.P. Gorbik, L.P. Storozhuk ta in, Fiz. i him. tverd. tila 3, 526 (2007).
- [25] S.N. Ivicheva, Ju.F. Kargin, S.V. Kucev, L.I. Shvorneva, G.Ju. Jurkov, Fizika tverdogo tela 55(5), 1027 (2013).

L.S. Semko , L.P. Storozhuk , S.V. Khutoryni , P.P. Gorbyk

Transformations of Titanium(IV) Butoxide on Magnetite Surface in the Presence of Pluronic P-123

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str.,
Kyiv 03164, Ukraine, storozhukl@mail.ru*

The technique of producing magnetically operated nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ with high specific surface area (to $320 \text{ m}^2/\text{g}$) was developed. A copolymer poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (Pluronic-123) was used as a template. The processes of converting n-butylortotyranatu (BOT) in TiO_2 on the surface of magnetite in the presence of PL when heated, and the structure, magnetic and adsorption properties of nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ were investigated. It is shown that the maximum temperature of the heat treatment of nanocomposites is 500°C . It was established that the specific saturation magnetization (σ_s) of nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ by varying the content of PL ranges from 3.75 to $3.96 \mu\text{T}\cdot\text{m}^3/\text{kg}$, while coercive force H_c – 1.47-1.61 kA/m. Adsorption complexes such as $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{DNA}$ were obtained.

Keywords: magnetically operated nanocomposites, template, Pluronic, DNA, adsorption complex.