

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМАХ AL-FUMARATE/Fe₃O₄

Д. Ю. Сахаревич, А. С. Тимоненкова

Белорусский государственный университет, г. Минск;

dsakharevich@yandex.by

науч. рук. – В. В. Паньков, д-р хим. наук, проф.

В рамках данной работы получены два типа композиционных структур, содержащих фумарат алюминия и магнетит. Композитные частицы Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆ со структурой ядро–оболочка получены методом послойной сборки, который позволяет контролировать магнитные свойства композита путем изменения количества магнетита, адсорбируемого на поверхности частиц фумарата алюминия. Частицы композита Fe₃O₄/Al-fumarate получены добавлением магнетита к реакционной смеси непосредственно во время синтеза фумарата алюминия. Содержание магнетита в частицах композитов Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆ и Fe₃O₄/Al-fumarate, установленное спектрофотометрически по методике [1], составляет 58,6% и 9,4% соответственно. Композиционные структуры исследованы методами рентгеновской и ИК-спектроскопии, а также получены изображения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Ключевые слова: магнитные композиты, металлоорганические координационные полимеры, метод послойной сборки.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается относительно новый класс соединений: металлоорганические координационные полимеры, особый интерес к которым обусловлен высокой площадью поверхности и стабильной микро/мезопористой структурой. Благодаря своим свойствам МОКП нашли широкое применение и их потенциал продолжает увеличиваться. Они применяются для доставки лекарств, адсорбции газов, ядовитых веществ, тяжелых металлов, в пищевой промышленности и это далеко не конец списка.

В последние годы приоритетным направлением является создание различных композитов на основе МОКП в целях улучшения характеристик и расширения сфер их применения. В частности, композиционные структуры, обладающие магнитными свойствами, могут применяться в качестве катализатора, который легко выводится из системы под действием внешнего магнитного поля, а также для доставки лекарств благодаря контролируемому высвобождению действующего вещества, совмещенному с возможностью магнитной гипертермии.

В данной работе были получены композиционные структуры двух типов: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-fumarate}$, в котором частицы магнетита окружены фумаратом алюминия, и $\text{Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe}_3\text{O}_4)_6$, в котором частицы фумарата алюминия покрыты оболочкой из 6 бислоев состава полиэлектролит/магнетит. Стоит отметить, что в литературе широко упоминаются композиты, в которых магнитная фаза окружена оболочкой из МОКП. Однако исследований в области получения структур методом послойной сборки, в которых ядро из МОКП было бы окружено магнетитом, на данный момент не представлено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Магнетит Fe_3O_4 был получен по методу соосаждения приготовлением раствора солей железа, содержащего Fe^{3+} и Fe^{2+} в стехиометрическом соотношении 2:1 с добавлением 5% избытка Fe^{2+} . [2]

Фумарат алюминия был получен последовательным смешением трех растворов. Раствор 1: 25,2 г гидроксида натрия в 160 г воды; раствор 2: 24,3 г фумаровой кислоты в 200 г воды; раствор 3: 70 г 18-ти водного сульфата алюминия в 300 г воды.

Синтез $\text{Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe}_3\text{O}_4)_6$ осуществлен методом послойной сборки. [3]. Порошок Al-fum (80 мг) диспергировали ультразвуком в 18 мл дистиллированной воды в течение 20 с. Затем добавили 2 мл раствора полистиролсульфоната натрия (PSS) с концентрацией 10 мг/мл и обработали ультразвуком 1 мин. Микрочастицы с оболочкой отделяли от избытка полиэлектролита центрифугированием, далее промывали дистиллированной водой и диспергировали в 10 мл H_2O . Затем цикл повторяли для получения 6 бислоев, используя растворы полидиаллилдиметиламмоний хлорида (PDDA, 200 кДа) или Fe_3O_4 , стабилизированного цитрат ионами. Выход порошка близок к 80 %, что связано с небольшими потерями мелких частиц композита в каждом цикле центрифугирования. Для диспергирования использовалась ультразвуковая ванна “Сапфир”, Россия с рабочей частотой 35 кГц и погружной ультразвуковой диспергатор УЗГ-13-0,1/22.

Для получения композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-fumarate}$ приготовили 132 мл дисперсии магнетита с концентрацией Fe_3O_4 , равной $21,3 \pm 0,2$ мг/мл, которую прилили к смеси растворов гидроксида натрия (25,2 г гидроксида натрия в 160 г воды) и фумаровой кислоты (24,3 г фумаровой кислоты в 200 г воды). Полученную смесь в течении 10 мин при постоянном перемешивании на магнитной мешалке приливали к раствору 70 г 18-ти водного сульфата алюминия в 300 г воды. Образовавшийся темно-коричневый осадок отделяли и промывали с использованием вакуумного фильтрования при помощи воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Образец сушили в сушильном шкафу

при 100 °С в течение 24 ч, затем в вакуумном сушильном шкафу при 130 °С 24 ч. Для получения порошка образец измельчили в ступке.

Установление массовой доли магнетита проводилось по методике определения общего железа с о-фенантролином. [1]

ИК-спектры микрочастиц Fe_3O_4 , Al-fumarate, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-fumarate}$ и Al-fumarate/PSS/(PDDA/ Fe_3O_4)₆ получали на приборе Tensor 27 (“Bruker”, США) в таблетках KBr. Исследование морфологии и размеров полученных частиц проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (“Carl Zeiss”, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовую идентификацию полученных композиционных структур Al-fumarate/PSS/(PDDA/ Fe_3O_4)₆ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-fumarate}$, с содержанием магнетита 58,6% и 9,4% соответственно, провели с помощью рентгеновских спектров, зарегистрированных на $\text{CoK}\alpha$ излучении (рис. 1).

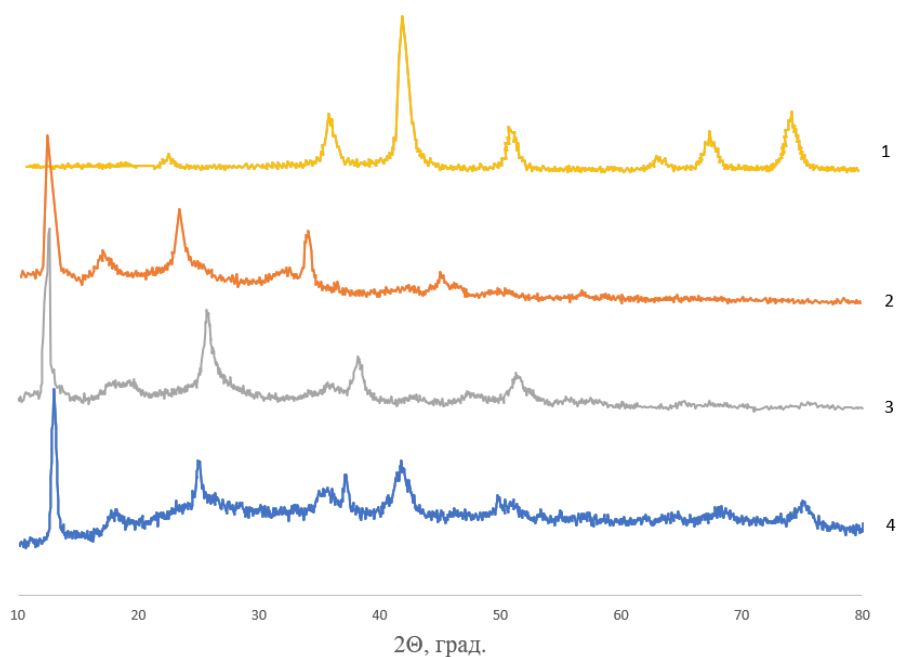


Рис. 1. Рентгеновские спектры: 1 - Fe_3O_4 , 2 - Al-fumarate, 3 - $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-fumarate}$, 4 - Al-fumarate/PSS/(PDDA/ Fe_3O_4)₆

По рентгеновским спектрам можно заметить совпадения положений рефлексов полученных композиционных структур с характерными для fumarata алюминия и магнетита. В некоторых местах происходят их наложения, затрудняющие анализ. Однако дифракционных рефлексов от других кристаллических форм обнаружено не было, что свидетельствует о том, что образцы имели высокую чистоту и кристалличность.

ИК-спектры исследуемых образцов Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆ и Fe₃O₄/Al-fumarate также говорят о содержании в них Al-fumarate и Fe₃O₄ (рис. 2).

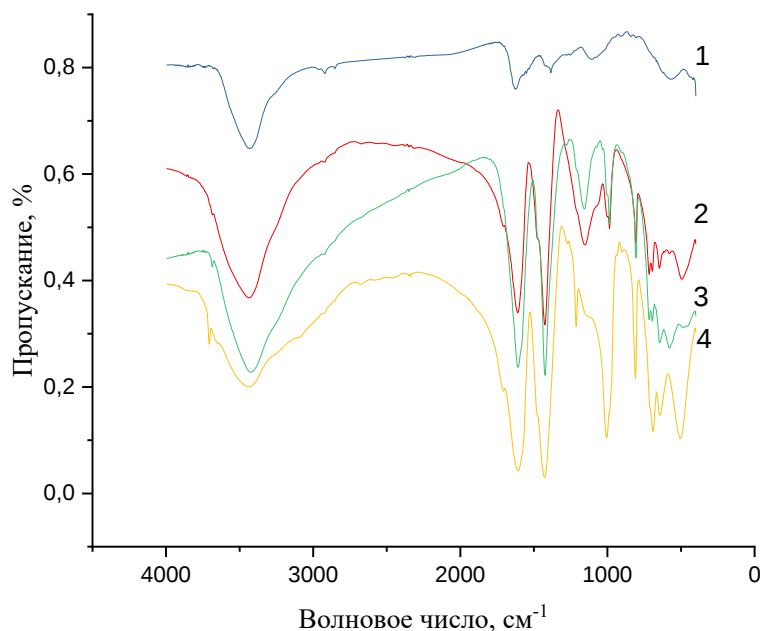


Рис. 2. ИК-спектр образцов: 1 – Fe₃O₄, 2 – Al-fumarate, 3 – Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆, 4 – Fe₃O₄/Al-fumarate

В ИК-спектре композитов Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆ и Fe₃O₄/Al-fumarate присутствуют интенсивные полосы поглощения, характерные для металлоорганического полимера и магнетита. Широкие пики с максимумами в области 3425 см⁻¹, соответствующие валентным колебанием –ОН группы, во всех спектрах свидетельствуют о наличии сорбированной воды. Полосы 1610 и 1430 см⁻¹ можно связать с асимметричными и симметричными валентными колебаниями карбоксильных групп фумарата и цитрата, в случае Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆. Спектр композитов в диапазоне 1200-480 см⁻¹ свидетельствует о наличии колебаний связи Al-O, присутствующей в Al-fumarate, и связи Fe-O с полосой поглощения 582 см⁻¹.

Для композитов Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆ и Fe₃O₄/Al-fumarate получены изображения методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии показывают, что частицы имеют неправильную форму с размерами до 200 нанометров для случая магнетита покрытого оболочкой МОКП. Кристаллы Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆ имеют меньший диаметр, не превышающий 100 нанометров.

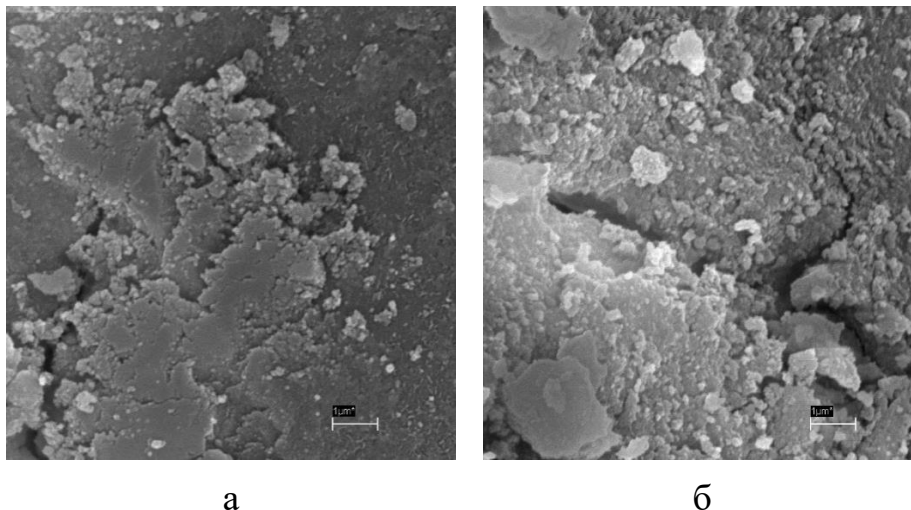


Рис. 3. СЭМ изображение частиц композитов: а) Al-fumarate/PSS/(PDDA/Fe₃O₄)₆, б) Fe₃O₄/Al-fumarate

Следует отметить, что наночастицы магнетита в полученных композитах сохраняют свои магнитные свойства, что позволяет использовать приведенные методы модификации порошков различных каркасных металл-органических полимеров.

Библиографические ссылки

1. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа: ГОСТ 4011-72. – Введ. 01.04.1974. – М.: Госстандарт, 1972. – 8 с.
2. Khalil, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors / M. I. Khalil //Arabian Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 8. – Iss. 2. – P. 279–284.
3. Shutava, T.G. Cooperative effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and albumin on layer-by-layer nanocapsules stability / T. G. Shutava, K. S. Livanovich, V. V. Pankov // Colloids Surf. A. — 2018. — V. 539. — P.69—79.