

УДК 544.77.023.523

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ БИОСОВМЕСТИМОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

© 2019 г. К. Г. Гареев^{1, *}, Э. К. Непомнящая²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” имени В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный политехнический университет имени Петра Великого”,
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: kggareev@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

В работе описан метод получения и параметры биосовместимой магнитной жидкости. Предложено использование метода деполаризационного динамического рассеяния света для определения размеров наночастиц в жидкой фазе и оценки агрегативной и седиментационной устойчивости магнитной жидкости при ее разбавлении. Установлено, что при разбавлении магнитной жидкости в ней образуются эллипсоидальные агрегаты, состоящие из 20 и более единичных наночастиц.

DOI: 10.1134/S0367676519070172

Магнитные жидкости на водной основе, в частности содержащие частицы магнетита-кремнезема, могут использоваться в целях биомедицины, так как такие частицы обладают относительно низкой токсичностью [1]. Важным требованием к магнитным жидкостям является сохранение агрегативной и седиментационной устойчивости. Контроль характеристик магнитных жидкостей может осуществляться с использованием метода динамического рассеяния света (ДРС), применение которого требует разбавления исходного коллоидного раствора в 200 и более раз для достижения требуемой интенсивности рассеяния лазерного излучения, что приводит к возможному нарушению устойчивости коллоидного раствора. При этом применение традиционного метода ДРС не позволяет определить форму частиц, что вызывает необходимость проведения дополнительных исследований с использованием методов электронной и сканирующей зондовой микроскопии. Результаты исследований, получаемые этими методами, могут существенно отличаться от результатов ДРС, что связано с формированием агрегатов из отдельных магнитных частиц в процессе высушивания магнитной жидкости. Для определения размеров и форм отдельных наночастиц и их агломератов в жидкости можно прибегнуть к

использованию метода деполаризационного динамического рассеяния света (ДДРС) [2].

В настоящей работе была исследована магнитная жидкость, полученная в соответствии со способом, описанным в патенте [3]. Шестиводный хлорид железа(III) и семиводный сульфат железа(II), взятые в количестве 2 и 1 г соответственно, растворялись в 50 мл дистиллированной воды. Затем в раствор добавляли 5 мл 25%-го водного раствора аммиака и 1 мл тетраэтилортосиликата и подвергали ультразвуковой обработке с использованием ультразвуковой ванны UZV-2.8 (“Сапфир”, Россия) в течение 30 мин. После этого производили очистку полученного раствора от избытка аммиака пятикратной промывкой с магнитной сепарацией с использованием магнита Nd–Fe–B марки N35. Затем раствор повторно диспергировали с использованием ультразвукового диспергатора Vibra-Cell VCX-130 (“Sonics & Materials”, США) при амплитуде колебаний зонда 100% в течение 10 мин.

Исследование гранулометрического состава магнитной жидкости производили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора JSM-5800 (“JEOL Corp.”, Япония). Измерение магнитных свойств выполняли методом вибрационной магнитометрии при помощи прибора 7400-S Series (“LakeShore Cryotronics

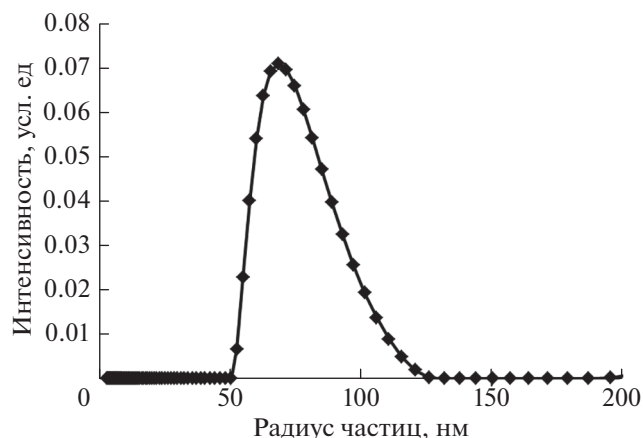


Рис. 1. Распределение частиц по размеру, полученное методом ДРС.

Инс.”, США). Сравнительный анализ распределения частиц по размерам в жидкой фазе проводили методом ДРС с использованием прибора “Фотокор Мини” (ООО “Фотокор”, Россия), а также при помощи метода ДДРС на лабораторном стенде, описанном в работе [4].

Результаты СЭМ высушенного образца неразбавленной магнитной жидкости показали, что в образце присутствуют отдельные наночастицы с радиусами 6–20 нм и крупные образования, предположительно агрегаты из наночастиц, размерами 30–65 нм. Согласно результатам измерения кривой намагничивания, удельный магнитный момент насыщения магнитной жидкости составляет $2.8 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

Полученный образец содержит суперпарамагнитные наночастицы, так как форма кривой намагничивания описывается законом Ланжевена, а безгистерезисный характер кривой свидетельствует об отсутствии магнитоэлектростатического взаимодействия между отдельными частицами [5].

Распределение частиц по размеру, полученное методом ДРС (см. рис. 1), после разбавления исходной жидкости в 200 раз соответствует наибольшему вкладу в рассеяние частиц радиусом порядка 70 нм, что позволяет сделать предположение о том, что в жидкости присутствуют агрегаты, состоящие из суперпарамагнитных частиц.

Исследование размеров и форм магнитных наночастиц методом ДДРС позволило обнаружить присутствие в растворе магнитной жидкости как агрегатов, так и отдельных частиц с размерами 4–10 нм. Наличие характерных максимумов в области малых размеров может быть объяснено присутствием кристаллитов оксида железа со средним радиусом 7–8 нм [6] и рассеивающими свет частицами диоксида кремния со средним радиусом 5–6 нм [7].

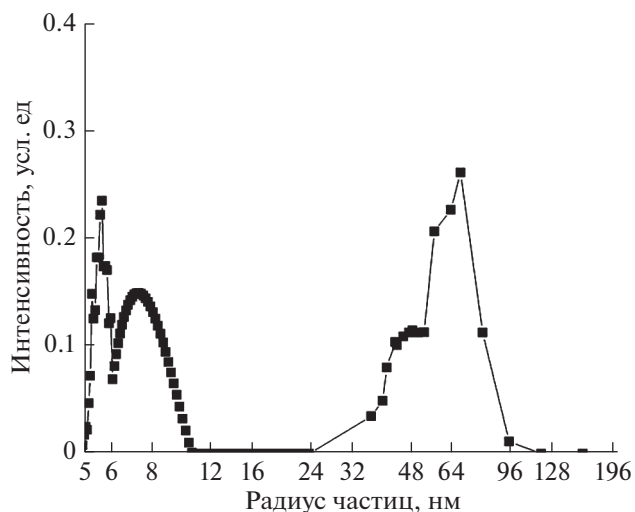


Рис. 2. Распределение частиц по размеру, полученное методом ДДРС.

Обнаруженные отдельные частицы по форме были близки к сферическим, а агрегаты имели эллипсоидальную форму с параметрами: $a = 64 \text{ нм}$, $b = 40\text{--}60 \text{ нм}$, где a — длина большой полуоси эллипсоида, b — длины малых полуосей. Расчет параметров a и b выполнялся согласно алгоритму, описанному в [8]. Отдельные частицы достигали размеров до 120 нм, что хорошо согласуется с результатами, полученными при помощи СЭМ.

Таким образом, в исследуемой магнитной жидкости обнаружено нарушение агрегативной устойчивости в результате разбавления. Образующиеся агрегаты имеют эллипсоидальную форму, близкую, однако, к сферической. Форма кривой намагничивания, как и результаты ДДРС, свидетельствуют о близкой к сферической форме отдельных наночастиц, а также об отсутствии в неразбавленном растворе магнитной жидкости крупных агрегатов.

Увеличение размеров агрегатов при разбавлении является следствием агрегационной неустойчивости жидкости и требует дальнейшего исследования. При применении данной жидкости в медицине необходимо учитывать изменение ее биологических свойств (например, скорости выведения), являющееся следствием агрегации наночастиц. В результате разбавления наблюдается также потеря седиментационной устойчивости, влекущая за собой изменение объемной концентрации магнитных наночастиц в жидкости и выпадение осадка, что также требуется учитывать при медицинском применении магнитной жидкости.

Разработка способа получения магнитной жидкости выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-32-60010.

Исследование размеров наночастиц выполнено при поддержке Фонда содействия инновациям, договор № 13463ГУ/2018 от 20.07.2018 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toropova Y.G., Golovkin A.S., Malashicheva A.B. et al.* // Int. J. Nanomed. 2017. V. 12. P. 593.
2. *Dolgushin S.A., Yudin I.K., Deshabo V.K. et al.* // Biomed. Engin. 2016. V. 49. P. 394.
3. *Гареев К.Г., Рейнюк А.В., Тестов Д.О. и др.* Способ получения магнитной жидкости. Пат. РФ № 2639709, кл. C01G 49/08. 2017.
4. *Nepomnyashchaya E., Zabalueva Z., Velichko E., Aksenov E.* // EPJ Web Conf. 2017. V. 161. Art. № 02017.
5. *Kharitonskii P.V., Gareev K.G., Ionin S.A. et al.* // J. Magnetism. 2015. V. 20. P. 221.
6. *Kharitonskii P., Kamzin A., Gareev K. et al.* // J. Magn. Mater. 2018. V. 461. P. 30.
7. *Бочарова Т.В., Смердов Р.С., Левицкий В.С. и др.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 5. С. 892; *Smerdov R.S., Bocharova T.V., Levitskii V.S. et al.* // Phys. Sol. St. 2016. V. 58. № 5. P. 919.
8. *Nepomnyashchaya E., Aksenov E., Velichko E.* // Progr. in Electromagn. Res. Symp. (PIERS). (Singapore, 2017). P. 3556.