



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115956** (13) **C2**
(51) МПК (2017.01)

B82Y 40/00

C08F 2/00

C09K 11/00

B82Y 25/00

C09C 1/22 (2006.01)

H01F 10/32 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2017 02923**

(22) Дата подання заявки: **28.03.2017**

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: **10.01.2018**

(41) Публікація відомостей
про заявку: **25.09.2017, Бюл.№ 18**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.01.2018, Бюл.№ 1**

(72) Винахідник(и):

**Аксиментьєва Олена Ігорівна (UA),
Горбенко Юлія Юріївна (UA),
Кіт Любов Ярославівна (UA)**

(73) Власник(и):

**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000
(UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

Aksimentyeva O.I. Modification of polymer
nanoparticles by luminescent and conducting
substances / O.I. Aksimentyeva, V.P.
Savchyn, V.P. Dyakonov [et al] // Molecular
crystals and liquid crystals. – 2014. – Vol. 590.
– P. 35-42
EA 011365 B1, 27.02.2009
CN 102504805 A, 20.06.2012
CN 102350277 A, 15.02.2012
KR 20080055360 A, 19.08.2008

(54) СПОСІБ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОЧАСТИНОК МАГНЕТИТУ

(57) Реферат:

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, а саме способів отримання поліфункціональних нанокompatитів з одночасними магнітними, люмінесцентними і електропровідними властивостями і може бути використаний для діагностики у медицині, зокрема маркерів онкоклітин, засобів цільової доставки лікарських препаратів, матеріалів для електрофорезу. Спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту передбачає отримання суспензійною полімеризацію стирену у середовищі нанодисперсного магнетиту, додаткове адсорбування люмінесцентних нанокристалів барію цирконату з їх 1-10 % водної дисперсії у розчині 1 % толуенсульфокислоти, після чого полімеризують 0,1 М розчин аніліну під дією 0,1 М амонію персульфату упродовж 60 хвилин, а отримані частинки відділяють магнітною сепарацією. Застосування винаходу забезпечує надання поверхні наночастинок магнетиту люмінесцентних і електропровідних властивостей.

UA 115956 C2

Винахід стосується галузі нанотехнології, а саме - способів отримання поліфункціональних нанокompatитів з магнітними, люмінесцентними і електропровідними властивостями, і може бути використаний для отримання матеріалів для діагностики у медицині, зокрема маркерів онкоклітин, засобів цільової доставки лікарських препаратів, матеріалів для електрофорезу

5 завдяки можливості руху наночастинок в магнітному і електричному полі.

Відомий спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту електропровідними полімерами (поліаніліном) для надання магнетиту функції електропровідності при збереженні намагніченості [Wenyan Xue, Kun Fang, Hong Qiu, Jing Li, Weimin Mao //Synthetic Metals 156 (2006) 506-509]. Для отримання нанокompatитів поліанілін- Fe_3O_4 порошки кислотного допованого

10 поліаніліну ПАН-НСІ механічно перемішують з наночастинами магнетиту Fe_3O_4 , отримані порошки нанокompatитів спресовують у гранули. Провідність гранул лінійно знижується від 0,2 до 0,05 См/см, коли вміст Fe_3O_4 у композиті зростає від 0 до 100 мас. %. Усі нанокompatити поліанілін- Fe_3O_4 показують криві намагнічування.

Недоліком є те, що модифіковані за способом частинки магнетиту не утворюють стабільної водної дисперсії, їхні розміри не контролюються. Крім того, такі частинки мають тільки дві функції - магнітну і електропровідну, але не виявляють люмінесцентних властивостей, що обмежує використання цих матеріалів у діагностичних засобах медичного призначення.

Відомий спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту нанокристаллами телуриду кадмію для надання частинкам люмінесцентних властивостей [B. Zebli, A.S. Sussha, G.B. Sukhorukov, A.L. Rogach, and W.J. Parak, Magnetic Targeting and Cellular Uptake of Polymer Microcapsules Simultaneously Functionalized with Magnetic and Luminescent Nanocrystals //Langmuir 21 (2005) 4262-4265].

Наночастинки магнетиту отримують у вигляді мікрокапсул, використовуючи як шаблони кульки меламін-формальдегіду. Стінки капсул функціоналізують за допомогою пошарового (layer-by-layer) покриття з п'яти подвійних шарів протилежно заряджених поліелектролітів: полістиренсульфонату (ПСС), і поліаліламінігдрохлориду (ПАГ). Після цього капсули витримують у концентрованому колоїдному розчині магнетиту протягом ночі та вкривають додатковими шарами ПАГ, ПСС і ПАГ. Наночастинки магнетиту Fe_3O_4 середнього розміру 10 нм, стабілізовані тетраметиламоній гідрохлоридом, синтезують за стандартними методиками [H.E. Ghandoor, H.M. Zidan, Mostafa M.H. Khalil and M.I.M. Ismail, Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles //Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 5734-5745].

Для мічення капсул використовують люмінесцентні нанокристали CdTe з діаметром 3,5 нм, з максимумом випромінювання при 625 нм, синтезовані у водному розчині тіогліколевої кислоти як стабілізатора, носія - COOH груп. Модифікація поверхні полімер-магнітних мікрокапсул нанокристаллами CdTe здійснюється за рахунок електростатичного притягання між кислотними групами тіогліколевої кислоти і аміногрупами ПАГ. Проміжні полімерні шари між Fe_3O_4 і наночастинами CdTe необхідні для зменшення небажаних ефектів гасіння люмінесценції останнього.

Недоліками способу є складна, багатостадійна технологія модифікації поверхні наночастинок магнетиту, використання токсичних речовин (CdTe) як люмінесцентних міток та відсутність електропровідності отриманих частинок, що обмежує маніпуляції з ними тільки дією магнітного поля і виключає їх застосування для електрофоретичних процедур.

Найближчим за технічною суттю - прототипом є спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту, за яким використовують суспензійну полімеризацію у реакційній суміші, що складається з мономерної та водної фаз у присутності мономера - стиrolу, ініціаторів - бензоїл пероксиду, калію або амонію персульфату, стабілізатора та емульгатора - крохмалю, пластифікатора - бутилакрилату або бутилметакрилату, в яку додатково вводять магнетит у вигляді водної суспензії у кількості 6-12,6 мас. % Fe_3O_4 відносно до маси мономера, а також підсилювач емульгуючої дії - етиленгліколь [Опайнич І.Є., Аксіментьєва О.І. Спосіб одержання вискодисперсного полімерного магнітного композита. Патент 46089 (UA) Опубл. 10.12.2009. Бюл. № 23].

Спосіб дає змогу отримати наночастинки магнетиту, інкапсульовані полімерною оболонкою, що перешкоджає їхньому злипанню, забезпечує збереження магнітної сприйнятливості наночастинок та створює проміжний полімерний шар між Fe_3O_4 і люмінесцентними нанокристаллами, який необхідний для запобігання гасінню люмінесценції.

Недоліком способу є відсутність люмінесцентної і електропровідної властивостей в отриманих наночастинках, що робить неможливим їх використання як діагностичних матеріалів медичного призначення та носіїв для електрофорезу.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалити спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту шляхом додаткового надання їхній поверхні люмінесцентних і електропровідних властивостей, що дасть змогу розширити їхню функціональність.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі модифікації наночастинок магнетиту, за яким суспензійно полімеризують стирен у середовищі нанодисперсного магнетиту, на поверхні

нанокапсул додатково адсорбують люмінесцентні нанокристали барію цирконату з їх 1-10 % водної дисперсії у розчині 1 % толуенсульфокислоти, після чого полімеризують 0,1 М розчин аніліну під дією 0,1 М амонію персульфату упродовж 60 хвилин, а отримані частинки відділяють магнітною сепарацією.

В основі винаходу лежить вперше запропонований авторами адсорбційно-полімеризаційний спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту люмінесцентними нанокристаллами барію цирконату, стабілізованих толуенсульфокислотою (ТСК). Ця аніон-активна ПАР легко дисоціює у воді з утворенням аніона $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^-$, здатного адсорбуватись на поверхні наночастинок, утворюючи міцели типу "ядро-оболонка". Нанокристали BaZrO_3 виступають ядром міцели, а аніони ТСК - її оболонкою. Маючи негативний поверхневий заряд, така міцела здатна адсорбуватись на поверхні полімеру, який вкриває наночастинок магнетиту і має частково позитивний заряд. Для створення електропровідного поліанілінового шару на поверхні полімер-магнітних наночастинок полімеризують анілін під дією еквімолярної кількості амонію персульфату.

Суттєвими відмінностями способу від прототипу є:

- 1) використання барію цирконату як люмінесцентної мітки,
- 2) проведення адсорбції люмінесцентних нанокристалів на полістиренових оболонках наночастинок магнетиту,
- 3) створення електропровідного поліанілінового шару на поверхні полімер-магнітних

наночастинок.

Барій цирконат є відомим компонентом електропровідної кераміки, використовується для синтезу надпровідників, а також у паливних елементах як протонний провідник, флуоресцентний матеріал. Проте використання барію цирконату як люмінесцентної мітки у літературі не описано. Авторами винаходу встановлено, що люмінесцентні нанокристали BaZrO_3 здатні адсорбуватись на полістиренових оболонках наночастинок магнетиту. При цьому гранична адсорбція нанокристалів BaZrO_3 , стабілізованих 1 % ТСК, досягається вже при 8-10 % їх концентрації у водній дисперсії, тому застосування концентрацій BaZrO_3 понад 10 мас. % є недоцільним. При менших за 1 % концентраціях барію цирконату не забезпечується достатня інтенсивність люмінесцентного сигналу від отриманих частинок, що може знизити чутливість діагностичного способу. Отже, концентрація BaZrO_3 від 1 до 10 мас. % є оптимальною.

Відомий спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту поліаніліном для надання магнетиту функції електропровідності при збереженні намагніченості [Wenyan Xue, Kun Fang, Hong Qiu, Jing Li, Weimin Mao //Synthetic Metals 156 (2006) 506-509], за яким механічно перемішують порошок поліаніліну з наночастинками магнетиту. Електропровідний полімерний шар створюють полімеризацією аніліну на поверхні полімер-магнітних наночастинок. Цей процес у літературі не описаний і вперше встановлений авторами винаходу. Вибір концентрації аніліну і амоній персульфату зумовлений необхідністю досягнення оптимальної товщини електропровідного полімерного шару на поверхні магнетиту, яка забезпечує високі значення електропровідності композита (на рівні 10^{-2} См/м) і не викликає гасіння люмінесценції BaZrO_3 . Експериментально встановлено, що такий ефект досягається при концентраціях аніліну і амонію персульфату 0,1 М та часі полімеризації 60 хвилин.

Очікуваний технічний результат - отримання наночастинок магнетиту з люмінесцентною і електропровідною функцією досягається при встановлених концентраціях компонентів за спрощеної процедури модифікації поверхні магнетиту адсорбційно-полімеризаційним способом.

Фіг. 1 Зображення дисперсії наноконкомпозиту магнетит (Мт)-полістирен (ПС) при вмісті магнетиту відносно до маси мономера: а - 8,0 %; б - 12,6 %.

Фіг. 2 (а) СЕМ зображення поверхні спресованого композита Мт-ПС- BaZrO_3 -ПАН; (б) Профіль розподілу елементів на поверхні композита Мт-ПС- BaZrO_3 -ПАН при вмісті нанокристалів BaZrO_3 у вихідній дисперсії 10 мас. %.

Фіг. 3 Спектри люмінесценції гібридних композитів МТ-ПС- BaZrO_3 -ПАН. Вміст BaZrO_3 у дисперсії, стабілізованій ТСК, %: 1-10; 2-5; 3-1.

Винахід може бути проілюстрований такими прикладами.

Приклад 1.

Синтез високодисперсного магнетиту Fe_3O_4 ґрунтується на лужному гідролізі солей ферум (II) ферум (III) і стабілізації олеатом натрію [Опайнич І.Є., Макеев І.Й. Спосіб синтезу високодисперсного магнетиту. Патент 62416А (UA) Опубл. 15.12.2003. Бюл. № 12.]

Інкапсуляцію магнетиту полімерними оболонками проводять в умовах суспензійної полімеризації стирену за наявності пероксидних ініціаторів полімеризації бензоїл пероксиду і амоній персульфату та крохмалю як стабілізатора суспензії. Як наповнювач використовують високодисперсний магнетит вмістом 8,0 мас. % відносно до маси мономера. Полімеризацію проводять при температурі 80 °С упродовж 8 годин. Отримують стабільну водну суспензію наночастинок магнетиту, інкапсульованих полімерною оболонкою. Одержану високодисперсну суспензію охолоджують до 20±5 °С, фільтрують через капронове сито, осаджують етанолом, декантують, промивають дистильованою водою і сушать при 40±5 °С до постійної маси. Частинки використовують для подальшої модифікації. Модифікацію поверхні отриманих полімер-магнітних наночастинок здійснюють адсорбцією люмінесцентних нанокристалів BaZrO_3 ($d < 20$ нм, Aldrich) з їх 5 % водної дисперсії, стабілізованої 1 % розчином ТСК.

20 мл дисперсії, яка містить 100 мг наночастинок магнетиту, інкапсульованих полімерними оболонками, обробляють ультразвуком 40 хвилин. В іншій ємності 20 мл 5 % дисперсії нанокристалів BaZrO_3 в 1 % ТСК обробляють ультразвуком упродовж 2-х годин до отримання прозорого колоїдного розчину. До водної дисперсії магнетиту при неперервному перемішуванні додають 20 мл колоїдного розчину нанокристалів BaZrO_3 і витримують при кімнатній температурі упродовж 2-х годин для завершення процесу адсорбції.

Для надання наночастинкам магнетиту електропровідної властивості на їхній поверхні з адсорбованими нанокристаллами BaZrO_3 формують шар електропровідного полімеру. Для цього до отриманої дисперсії по краплях при перемішуванні додають 10 мл 0,1 М (9,3 мг/мл) розчину свіжоперегнаного аніліну, через 10 хвилин - повільно, по краплях додають 10 мл 0,1 М (22,8 мг/мл) розчину амонію персульфату. Суміш витримують протягом 60 хвилин. Отримані частинки магнетиту з модифікованою поверхнею відділяють з реакційної суміші магнітною сепарацією в постійному магнітному полі, промивають дистильованою водою і висушують при температурі 40 °С в умовах динамічного вакууму. Для вимірювання фізичних властивостей отриманих наноконкомпозитів порошок ретельно розтирають і пресують у таблетки.

Визначення фізичних властивостей наноконкомпозитів з модифікованою поверхнею проводять згідно з відомими способами. Розміри частинок визначають за допомогою Раманівського мікроскопа "Olympus" на зразках дисперсій, нанесених тонким шаром на поверхню шліфованої платини. Зображення, представлені на Фіг. 1, а свідчать, що отримані частинки магнетиту з полімерними оболонками, мають сферичну форму і характеризуються розмірами близько 220±20 нм.

Розподіл елементів по поверхні наночастинок визначали методом ЕДАХ та за результатами сканувальної електронної мікроскопії з використанням мікроскопа "РЕММА-200" на шліфованій поверхні пресованих зразків наноконкомпозитів. На Фіг.2 розподіл елементів по поверхні композитів показує наявність Ва та Zr, що є свідченням адсорбції нанокристалів BaZrO_3 на поверхні магнетиту.

Для вимірювання магнітної сприйнятливості використовують стандартний метод ваг Фарадея, температура вимірювань 291±1 К. Питома магнітна сприйнятливості зразка, отриманого за прикладом 1, становить $0,18 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$.

Люмінесцентні властивості наноконкомпозитів визначають за спектрами катодолюмінесценції композитів, спресованих у таблетки, збудження якої здійснюють імпульсним потоком електронів з енергією до $E_p=9$ кеВ при кімнатній температурі. Згідно з отриманими спектрами, наведеними на Фіг. 3, крива 2, досліджуваний зразок дає інтенсивну смугу випромінювання з максимумом при $\lambda=550$ нм при відносній інтенсивності $I_{\text{від}}=0,37$ в. о.

Вимірювання електропровідності наноконкомпозитів проводять двоконтактним методом при температурі 293±1 К. Зразок у вигляді спресованої під тиском 10 кг/см² таблетки ($d=2$ мм, $h=2$ мм) поміщають у кварцовий циліндр між двома нікелевими дисковими контактами з вмонтованою термопарою. Електричний опір фіксують цифровим вольтметром-омметром В7-35. Виміри проводять паралельно не менше ніж на 3-х зразках. Середнє значення питомого опору становить $1,77 \times 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, питомої провідності $5,6 \times 10^{-2} \text{ См/м}$.

Склад і фізичні властивості отриманих наноконкомпозитів наведені у таблиці 1.

Приклад 2.

Одержання наночастинок магнетиту, інкапсульованих полімерними оболонками, проводять як у прикладі 1 при вмісті магнетиту у суспензії - 12,6 мас. %. Зображення, представлені на Фіг. 1, б свідчать, що отримані частинки магнетиту з полімерними оболонками, мають сферичну форму і характеризуються розмірами близько 160±20 нм.

Модифікацію поверхні отриманих полімер-магнітних нанокapsул здійснюють адсорбцією люмінесцентних нанокристалів BaZrO_3 з їх 1 % водної дисперсії, стабілізованої 1 % розчином ТСК. Отримання електропровідного шару поліаніліну на поверхні наночастинок проводять як у прикладі 1. Отримані частинки магнетиту з модифікованою поверхнею виділяють як описано у прикладі 1.

Склад і фізичні властивості отриманих нанокомпозитів наведені у таблиці. Спектри люмінесценції представлені на Фіг. 3, крива 1.

Приклад 3.

Одержання наночастинок магнетиту, інкапсульованих полімерними оболонками, проводять як у прикладі 1. Модифікацію поверхні отриманих полімер-магнітних нанокapsул здійснюють адсорбцією люмінесцентних нанокристалів BaZrO_3 їх 10 % водної дисперсії, стабілізованої 1 % розчином ТСК. Отримання електропровідного шару поліаніліну на поверхні наночастинок та їх виділення з реакційної суміші проводять як у прикладі 1.

Склад компонентів дисперсії та властивості отриманих нанокомпозитів наведені в таблиці. Спектри люмінесценції представлені на Фіг. 3, крива 1.

Приклад 4.

Одержання наночастинок магнетиту, інкапсульованих полімерними оболонками, проводять як у прикладі 1. 20 мл водної дисперсії, яка містить 100 мг наночастинок магнетиту з полістиреновою оболонкою, стабілізованих 1 % розчином ТСК, обробляють ультразвуком 40 хвилин. Полімер-магнітні частинки виділяють за допомогою центрифуги, осад промивають дистильованою водою і висушують у вакуумі. Порошок ретельно розтирають і пресують у таблетки. Визначення фізичних властивостей проводять як у прикладі 1. Склад компонентів дисперсії та властивості отриманих нанокомпозитів наведені у таблиці.

Приклад 5.

Одержання наночастинок магнетиту, інкапсульованих полімерними оболонками і модифікацію їх поверхні адсорбцією люмінесцентних нанокристалів BaZrO_3 проводять як у прикладі 1. Отримані частинки виділяють за допомогою центрифуги, осад промивають дистильованою водою і висушують у вакуумі. Порошок ретельно розтирають і пресують у таблетки. Визначення фізичних властивостей проводять як у прикладі 1.

Склад компонентів дисперсії та властивості отриманих нанокомпозитів наведені у таблиці.

Таблиця

Склад компонентів дисперсії та властивості отриманих нанокомпозитів

Склад водної дисперсії (мг/мл)	Вміст компонентів дисперсії, мас. %				
	Приклад 1	Приклад 2	Приклад 3	Приклад 4	Приклад 5
Магнетит-полістирен, мг/мл	5	5	5	5	5
Нанокристали BaZrO_3 , мг	5	1	10	0	10
Толуенсульфо-кислота, мг/мл	10	10	10	10	10
Анілін, мг/мл	9,3	9,3	9,3	0	0
Персульфат амонію, мг/мл	22,8	22,8	22,8	0	0
Властивості нанокомпозитів					
Середній розмір частинок, нм	220±20	160±20	200±20	220±20	220±20
Питома магнітна сприйнятливість, χ , $\text{см}^3/\text{г}$	57	58	52	69	65
Питома електропровідність, $\text{См}/\text{м}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-8}$
Смуги випромінювання, λ , нм та їх відносна інтенсивність, I, в. о.	550(0,37)	520 (0,31); 403 (0,17)	545 (0,39);	Відсутні	420 (0,39)

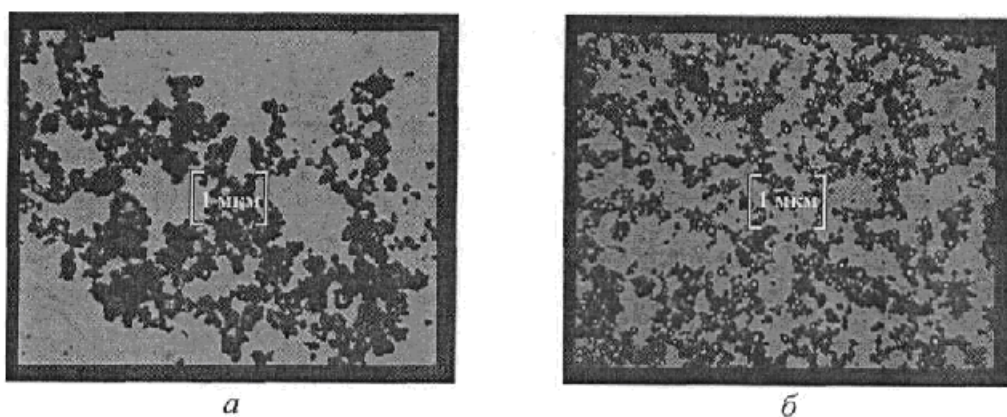
Приклади підтверджують, що модифікація поверхні магнетиту полістиреновими оболонками не впливає на їхню магнітну сприйнятливість, тоді як адсорбція нанокристалів BaZrO_3 спричиняє появу випромінювання наночастинок у видимій області спектра, причому положення максимуму зсувається в довгохвильову область, що може свідчити про наявність адсорбційної взаємодії з полімерною оболонкою магнетиту. Додаткова модифікація поверхні наночастинок поліаніліном електропровідності композитів на 5-6 порядків магнітними наночастинами при збереженні властивості.

Техніко-економічна ефективність винаходу технологічного процесу модифікації поверхні наночастинок магнетиту і надання їм люмінесцентних і електропровідних властивостей. Спосіб не передбачає використання вартісного обладнання, складних, тривалих, енергозатратних та матеріалозатратних технологічних процесів.

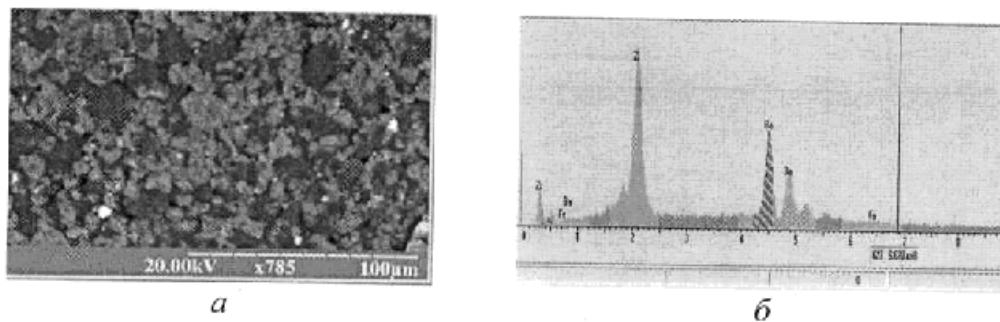
- 5 Перелічені переваги та наведені у прикладах дані підтверджують передбачуваний технічний результат.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

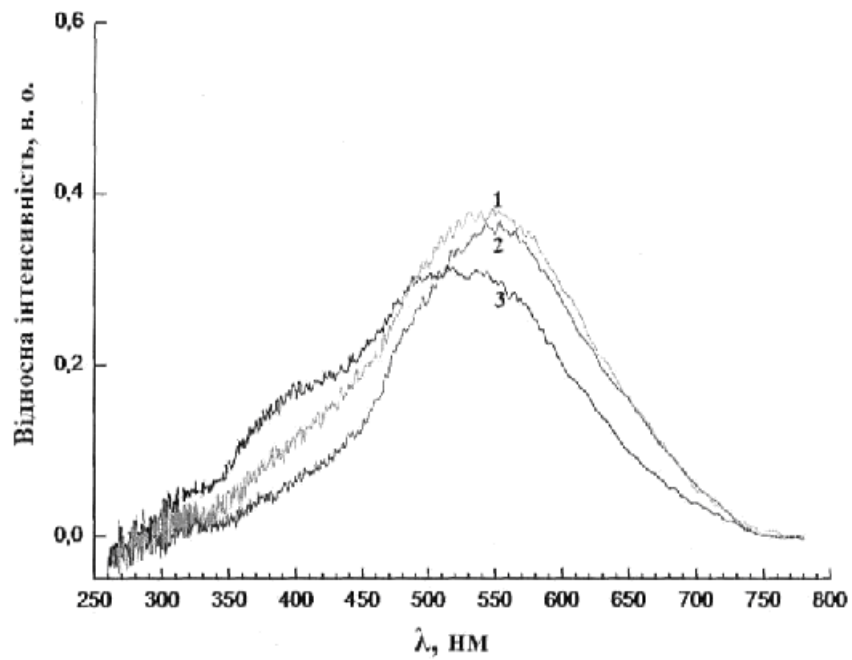
- 10 Спосіб модифікації поверхні наночастинок магнетиту, за яким суспензійно полімеризують стирен у середовищі нанодисперсного магнетиту, який **відрізняється** тим, що на поверхні нанокапсул додатково адсорбують люмінесцентні нанокристали барію цирконату з їх 1-10 % водної дисперсії в 1 % розчині толуенсульфокислоти, після чого полімеризують 0,1 М розчин аніліну у присутності еквімолярної кількості амонію персульфату упродовж 60 хвилин, а
- 15 отримані частинки відділяють магнітною сепарацією.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601