

ЭЛЕКТРОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ
НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА

Э.А.МАСИМОВ, *Э.Г.ИСМАИЛОВ, Ч.Р.ФАРАДЖЕВ

Бакинский Государственный Университет,

*Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

spinel@azeurotel.com

Получены и исследованы пленки полиэтиленгликоля, содержащие наночастицы магнетита различной концентрации (0.5-7.0 мас%). Исследованы зависимости сигналов ЭМР пленок от концентрации в них наночастиц магнетита и температуры измерения образцов. Показано, что линейный рост интенсивности спектров ЭМР наблюдается при содержании в образцах до 5 мас.% магнетита, спектральная картина практически не изменяется для образцов после нагрева их до 363К и охлаждения до комнатной температуры. Природа связи наночастиц магнетита с окружением –полиэтиленгликолем охарактеризована по ИК-спектрам.

Введение

В настоящее время исследования, связанные с получением магнитных наночастиц оксидов железа, представляют большой интерес. Эти оксиды нетоксичны, что делает их весьма привлекательными в биомедицинских приложениях - получение контрастных сред для магнитно-резонансной томографии и терапевтических средств в диагностике и профилактике раковых заболеваний [1,2].

Применение магнитных наночастиц в медицинской диагностике и терапии требует решения ряда вопросов, связанных с устойчивостью магнитных наночастиц в водной среде при нейтральном pH и физиологической солености. Коллоидная стабильность этой жидкости зависит, прежде всего, от размера частиц, которые должны быть достаточно малы, с одной стороны и с другой - иметь нетоксичное покрытие, причем биосовместимый полимер, чтобы избежать агрегации частиц и их осаждения.

Одним из наиболее широко используемых покрытий является полиэтиленгликоль (ПЭГ), линейный нейтральный полиэфир, один из тех полимеров, неионогенных поверхностно активных веществ (ПАВ), имеющих гидрофильные (-ОН и -О-) и гидрофобные (-CH₂-CH₂-) группы. Отметим, что исследования, связанные с изучением ПЭГ на нуклеацию и кристаллизацию магнетита практически отсутствуют. Вместе с тем экспериментально установлено, что его присоединение к поверхности наночастиц обеспечивает стабилизирующий и экранирующий эффект в физиологической среде. ПЭГ

обладает низкой токсичностью и иммуногенностью, выводится из организма в неповрежденном виде.

В настоящей работе метод ЭМР в сочетании с ИК спектроскопией используется для исследования пленок ПЭГ с молекулярной массой 600 и 1500. Исследована температурная и концентрационная зависимость магнитно-резонансных сигналов этих пленок, полученных из водных сред. Изучено распределение наночастиц магнетита от их концентрации и условий приготовления пленок. По ИК-спектрам охарактеризована природа химических связей частиц магнетита с полимерной матрицей.

Экспериментальная часть

В работе были использованы хлориды железа(II) и (III), 25%-ный водный раствор аммиака квалификации «х.ч.» и полиэтиленгликоль ПЭГ-600 и ПЭГ-1500 квалификации «а.ч.». Водные растворы солей железа и ПЭГ различной концентрации готовились с использованием дистиллированной воды.

Синтез магнетита осуществлен методом химического осаждения гидратов оксидов железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$ из смеси водных растворов хлоридов двух и трехвалентных солей железа путем добавления полученной смеси к водному раствору с избытком щелочи [3]. Осаждение указанных гидратов оксидов позволяет получить магнитный материал, подобный магнетиту Fe_3O_4 в виде черного осадка, который отмывали от щелочи водой и высушивали в различных условиях.

В пленках ПЭГ, с различным содержанием наночастиц магнетита определялось распределение частиц по размерам [4].

Полученные пленки были охарактеризованы по ИК спектрам, снятым на спектрометре UR-20 в рабочем диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Спектры ЭМР регистрировали в X-диапазоне на радиоспектрометре JES-PE-3 в интервале 77-363К. Температурную зависимость сигналов ЭМР записывали с использованием вариатора температуры JES-VT-3A. Магнитно-резонансные параметры определялись путем сопоставления экспериментальных и теоретически построенных спектров. Расчет спектров ЭМР был проведен согласно [4]. Вычисления показали, что пиковая ширина, резонансные поля и форма линий в целом достаточно удовлетворительно подгоняются представлением формы линии комбинацией функций Гаусса и Лоренца. Размеры частиц, оцененные по ЭМР спектрам для трех образцов, полученных в различных условиях проведения экспериментов, составили 3-5, 15 и 22 нм. Установлено, что при введении в водный раствор солей железа малых концентраций низкомолекулярного ПЭГ, стабилизируются частицы магнетита малых размеров.

Результаты и их обсуждение

ИК исследования пленок ПЭГ, содержащих и не содержащих наночастицы магнетита показали, что в обоих случаях четко проявляются все основные полосы, характерные для полимера. Обнаружено, что полоса при 600 см^{-1} , характерная для связи FeO в Fe_3O_4 , расщепляется на два пика, при 640 и 590 см^{-1}

¹ для магнетита в пленке, что обусловлено формированием частиц магнетита, отличающихся кристаллической структурой.

Экспериментальные спектры ЭМР при комнатной температуре представляли собой слегка асимметричные одиночные линии с эффективным g-фактором 2.16-2.31 и шириной 750-1350 Гс (Рис.1).

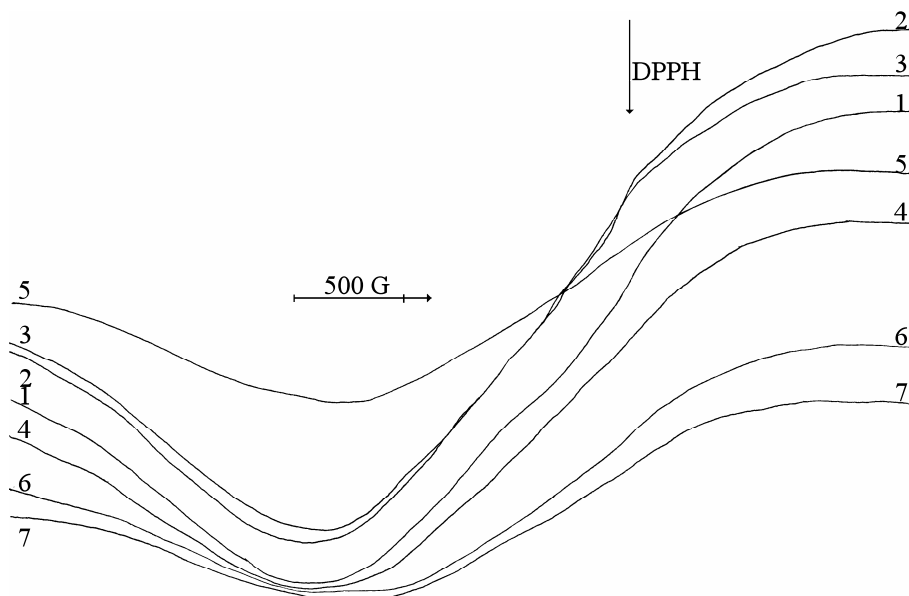


Рис. 1. Спектры ЭМР при 293К наночастиц магнетита в гидрозоле от их содержания, где: 1 – 1:1; 2 – 1:3; 3 – 1:5; 4 – 1:10; 5 – 1:20; 6 – 1:50; 7 – 1:100

Исследование температурной зависимости ширины и положения линий ЭМР представлены на рис.2 и 3.

Температурное поведение спектра ЭМР характерно для суперпарамагнитных частиц оксидов железа.

Исследования зависимости ширины линий от концентрации магнетита в пленке показали, что значение не зависящей от концентрации магнетита составляющей ширины линии составляет ~ 700 Гс и мало отличается от соответствующей величины в жидкости. При увеличении концентрации ширина линии стремится к предельному значению, соответствующему максимально возможному диполь-дипольному взаимодействию между частицами. При концентрациях выше 20 об.% частицы магнетита образуют области высокой концентрации, в которых расстояние между частицами достигает минимальной величины и дальнейшее увеличение концентрации магнетита не приводит к дипольному уширению линий.

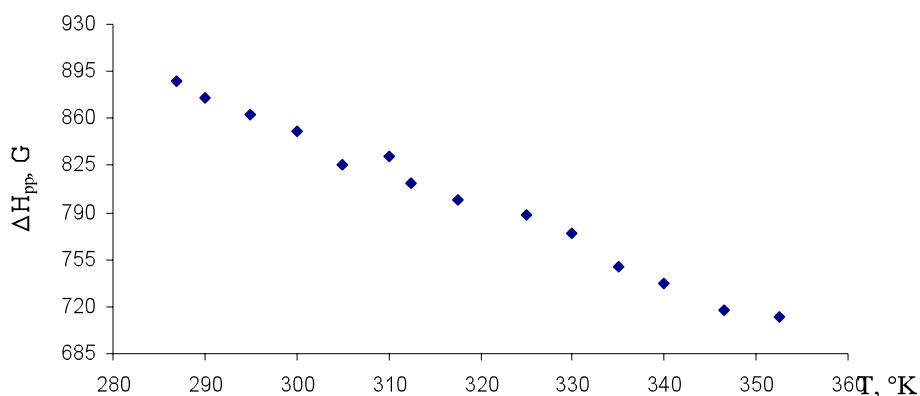


Рис.2. Зависимость ширины сигнала ЭМР пленки ПЭГ, содержащего наночастицы магнетита от температуры

Исследования показали, что прогрев образцов пленок, содержащих частицы магнетита, от комнатной температуры до 363К и обратное охлаждение заметно влияет на ширину линий спектров ЭМР. Длительный (~30-50 минут) прогрев образцов пленок при 363К приводит к уменьшению интегральной интенсивности сигналов ЭМР почти на порядок. Такое явление может быть объяснено ослаблением диполь-дипольных взаимодействий между частицами в результате перераспределения частиц в пленке. Отметим, что ширина линий ЭМР весьма чувствительна к процедуре прогрев-охлаждение.

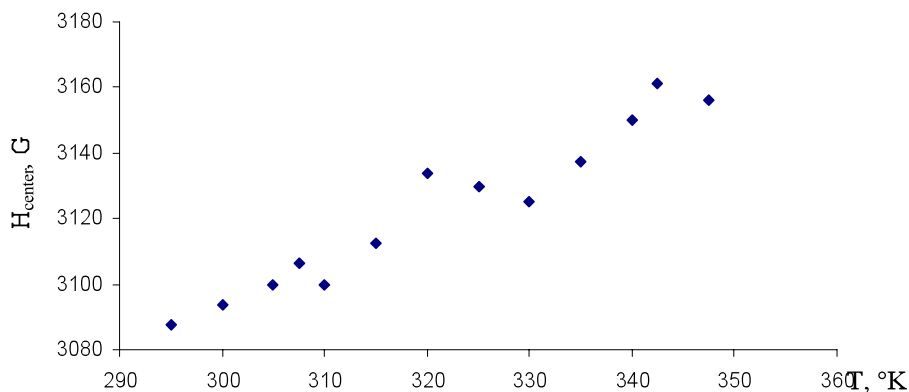


Рис.3. Зависимость положения сигнала ЭМР пленки ПЭГ содержащего наночастицы магнетита от температуры.

Так, если формирование пленок из раствора осуществляется в резонаторе спектрометра под влиянием магнитного поля, то в спектрах ЭМР обнаруживаются дополнительные линии в области низких полей.

Исследование температурной зависимости полимерных пленок в интервале температур 203-363К и концентраций 0.03-10 об.% показывает, что происходит резкое изменение положения центра сигнала, т.е. сдвиг в более

низкие поля. Причиной сдвига является формирование линейных агрегатов магнетита в магнитном поле спектрометра. Резонанс вытянутых анизотропных структур, ориентированных вдоль поля спектрометра описывается уравнением:

$$(\omega_0/\gamma)=H_0+2\pi M,$$

где все обозначения общепринятые.

Смещение центра сигнала в низкое поле, обусловлено наличием члена $2\pi M$, приводящего к изменению условия резонанса. Раздвигание сигналов ЭМР в магнитном поле вызвано также проявлением этих эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of Magnetic nanoparticles in biomedicine // J.Phys.D.Appl.Phys., 2003, №36, p.167-181.
2. Shinkai M. Functional Magnetic Particles for Medical Application // J.Bioscience and Bioengineering. 2002, №84, p.606-613.
3. Folly W.S.D., de Biasi R.S. // Brazilian J. of Phys. 2008, v.31, №3, p. 398-401.
4. Morais P.C., Lara M.C.F.L, Neto K.S. / Phil.Mag.Lett., 1987, №55, p.181-183.

TƏRKİBİNDƏ MAQNƏTİT NANOHİSSƏCİKLƏRİ OLAN POLİETİLENQLİKOL TƏBƏQƏLƏRİN ELEKTRON PARAMAQNİT REZONANSI

E.A.MƏSİMOV, E.H.İSMAYİLOV, Ç.R.FƏRƏCOV

XÜLASƏ

Tərkibində 0.5-7.0 kütlə %-ilə maqnetit saxlayan polietilenqlikol təbəqələri alınmış və onların infraqırmızı (İQ) və elektron maqnit rezonansı (EMR) spektrləri tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu təbəqələrin EMR spektrləri eni, intensivliyi və şəkli təbəqələrdə olan maqnetitin qatılığından və temperaturdan asılıdır və EMR spektrlərinin intensivliyi maqnetitin miqdarı ilə (5.0 kütlə %-ə qədər), düz mütənasibdir. EMR spektrlər təbəqələrin qızdırılma soyudulma proseslərindən sonra, demək olar ki, dəyişməz qalır. Maqnetitin polietilenqlikolla qarşılıqlı təsirinin təbiəti infraqırmızı spektrlərlə xarakterizə edilmişdir.

EMR OF POLYETHYLENE FILMS CONTAINING MAGNETITE NANOPARTICLES

E.A.MASIMOV, E.G.ISMAYILOV, CH.R.FARAJOV

SUMMARY

The EMR spectra of polyethyleneglycol (PEG) films containing magnetite nanoparticles is obtained. Temperature and concentration dependences of EMR spectra of these films (0.5-7.0 mass.% Fe₃O₄) are investigated. It was shown that linear dependence of EMR intensity on concentration up to 5.0 mass.% of magnetite and the EMR spectra practically don't change for the samples heating up to 363K and cooling to room temperature. The chemical bond of the magnetite with PEG is characterized by IR spectra.