### УДК 541.64; 541.183; 541.184; 678.0

В. О. Сердюк<sup>1</sup>, Р. І. Мельник<sup>1</sup>, А. К. Борисюк<sup>2</sup>, В. С. Токарев<sup>1</sup> Національний університет "Львівська політехніка", <sup>1</sup>кафедра органічної хімії, <sup>2</sup>кафедра прикладної фізики і наноматеріалознавства

## СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ МІКРОКАПСУЛ З ІНКАПСУЛЬОВАНИМИ МАГНІТНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

© Сердюк В. О., Мельник Р. І., Борисюк А. К., Токарев В. С., 2016

Поверхнево модифіковані магнітні наночастинки (МНЧ) оксиду заліза є новим видом функціональних матеріалів, що знаходять все ширше використання як магнітні системи виділення і доставки в біотехнології і каталізі. Метою роботи було одержання полімерних мікрокапсул з парафіновим ядром, наповненим МНЧ. Для цього спочатку методом співосадження синтезували МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, поверхнево модифіковані олеїновою кислотою. Потім отримані МНЧ інкапсулювали у парафіновому ядрі синтезованим гетерофункціональним акрилатним кополімером, використовуючи розроблений раніше метод "екстракційно-коацерваційного" мікроінкапсулювання. В результаті отримано мікрокапсули з інкапсульованими в парафіновому ядрі наночастинками Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, характерною особливістю яких є наявність функціоналізованої полімерної оболонки і суперпарамагнітних властивостей.

Ключові слова: гетерофункціональний акрилатний кополімер, магнетит, магнітні наночастинки, інкапсулювання, мікрокапсули.

V. O. Serdiuk, R. I. Melnyk, A. K. Borysiuk, V. S. Tokarev

# SYNTHESIS OF POLYMER MICROCAPSULES WITH ENCAPSULATED MAGNETIC Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOPARTICLES

© Serdiuk V. O., Melnyk R. I., Borysiuk A. K., Tokarev V. S., 2016

Surface modified iron oxide magnetic nanoparticles (MNPs) are a kind of novel functional materials, which find broadening application as the systems of magnetic separation and delivery in catalysis and biotechnology. The purpose of this study was to obtain polymer microcapsules with the paraffin core filled by MNPs. To achieve this goal, initially the  $Fe_3O_4$  MNPs surface-modified with oleic acid were synthesized by coprecipitation method. Afterwards the obtained MNPs were encapsulated in the paraffin core by the synthesized heterofunctional acrylate copolymer applying the elaborated "extraction-coacervation" technique. As a result, the microcapsules with nanoparticles of  $Fe_3O_4$  encapsulated in the paraffin core were obtained; their main features are the presence of functionalized polymer shell and superparamagnetic properties.

Key words: heterofunctional acrylate copolymer, magnetite, magnetic nanoparticles, encapsulation, microcapsules.

Постановка проблеми та аналіз останніх досліджень та публікацій. Протягом останніх десятиліть магнітні наночастинки (МНЧ) з особливою будовою привертають посилену увагу своїми унікальними фізичними та хімічними властивостями [1]. Відомо багато методів для одержання різних магнітних наноматеріалів, таких як залізо, кобальт, нікель, оксид заліза, металевий ферит тощо [2]. Серед усіх магнітних матеріалів магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) є найважливішим і широковживаним у багатьох галузях.

Приготовлені в чітко визначених межах нанорозмірного діапазону структури Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можуть практично або потенційно бути застосовані в широкому колі галузей, таких як біомолекулярне розділення, хімічні сенсори, акумулювання енергії, каталіз [3], мікрохвильове поглинання [4], біомедицина/ біотехнологія [5] і відновлення навколишнього середовища.

Загалом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наночастинки можна одержати різними методами, зокрема співосадженням іонів Fe<sup>2+</sup> і Fe<sup>3+</sup>, термічним розпадом органічних солей, мікроемульсійним і гідротермальним / сольвотермальним методами [6]. Співосадження зі всіх цих методів є переважним і актуальним вибором для багатьох дослідників, оскільки реакція може відбуватися за м'яких умов із застосуванням води як розчинника.

Проте залишається важким технологічним завданням контроль розміру, форми, стабільності, дисперсності МНЧ у бажаному розчиннику. Наночастинки оксиду заліза мають достатньо велике співвідношення [поверхня]:[об'єм], тому характеризуються високою поверхневою енергією, і щоби мінімізувати поверхневу енергію, вони схильні до агломерації. Крім того, «незахищені» наночастинки оксиду заліза мають високу хімічну активність і легко окиснюються на повітрі (особливо магнетит); здебільшого це призводить до втрати магнітних властивостей і дисперсності. Тому забезпечення належного покриття (пасивації) поверхні і розроблення інших ефективних методів захисту для збереження стабільності МНЧ оксиду заліза є дуже важливим завданням. Ці методи передбачають прищеплення або покриття органічними молекулами, зокрема невеликими органічними молекулами або поверхнево-активними речовинами, полімерами та біомолекулами.

Олеїнова кислота (ОЛК) є поверхнево-активною речовиною, що широко застосовується для стабілізації магнітних наночастинок внаслідок утворення міцного хімічного зв'язку між карбоновою кислотою і аморфними наночастинками оксиду заліза [7]. Експериментально доведено, що у багатьох випадках захисні оболонки не тільки стабілізують МНЧ оксиду заліза, але можуть також забезпечити їх колоїдну стабільність протягом процесу інкапсулювання.

Однак для одержання композиційних матеріалів не завжди достатньо провести модифікацію МНЧ ОлК. Сьогодні існує два основні методи отримання композиційних частинок, що мають суперпарамагнітні властивості. Перший метод передбачає відкладення МНЧ на поверхні попередньо синтезованих немагнітних кульок, а другий ґрунтується на інкапсулюванні МНЧ всередині немагнітної матриці. Обидва підходи до синтезу інтенсивно вивчались, і деякі розроблені при цьому продукти знайшли застосування в масштабах комерційного виробництва.

Для методу відкладення МНЧ безпосередньо осаджують з колоїдної суспензії [8] або отримують *in situ* з прекурсорів [9]. Хоча обидва технологічних прийоми гарантують отримання кінцевого продукту з однорідним розміром, вміст МНЧ є відносно низьким, і часто виникає необхідність подальшої модифікації продукту.

Метод інкапсулювання передбачає емульсійну полімеризацію в присутності водної дисперсії МНЧ, що вкриті поверхнево-активною речовиною [10]. Мономери в олеофазі змішуються з водною фазою, що містить полярний розчинник і МНЧ; після цього суміш полімеризують за підвищеної температури. Разом з тим досягти рівномірної інкапсуляції МНЧ у кожній полімерній кульці достатньо важко, а завантаження магнітних частинок, як правило, не перевищує 10 % мас.

Ці два методи відповідають всім основним вимогам для загального використання магнітних колоїдів: високий вміст магнітних частинок і достатня однорідність за розміром і формою. Проте суперпарамагнітні наночастинки можуть формувати численні феромагнітні типи під час синтезу.

У роботі запропоновано використовувати модифіковані поверхнево-активною речовиною, а саме ОлК, МНЧ та інкапсулювати їх в парафіновому ядрі з використанням попередньо синтезованого гетерофункціонального кополімеру (ГФК) методом "екстракційно-коацерваційного" мікроінкапсулювання. Так отримують кінцеві мікрокапсули, що містять закапсульовані в середині модифіковані МНЧ, а на поверхні – необхідні реакційні групи, здатні зв'язувати молекули білків, зокрема ферментів через взаємодію з їхніми функціональними групами.

Загалом приготування МНЧ для використання як біокаталітичних систем з магнітним виділенням містить три стадії. По-перше, приготування МНЧ необхідного розміру та їх модифікація поверхнево-активною речовиною. По-друге, інкапсулювання МНЧ із застосуванням відповідного полімеру з активними функціональними групами. Нарешті, прищеплення за функціональною групою, наприклад, такій як ангідридна, яка придатна до зв'язування з цільовим активним агентом – ензимом для біохімічного застосування. У цій роботі досліджено два перші етапи формування магнітних систем виділення. **Мета роботи**: одержання полімерних функціоналізованих мікрокапсул з парафіновим ядром, наповненим МНЧ, що можуть мати перспективу використання як носії іммобілізованих ферментів.

Тут викладаються результати комплексного дослідження, що містило і) синтез наночастинок  $Fe_3O_4$ , поверхнево модифікованих ОлК; іі) мікроінкапсулювання отриманих МНЧ  $Fe_3O_4$  у парафінове ядро, із застосованням синтезованого гетерофункціонального акрилатного кополімера і виявлення впливу умов цього процесу на характеристики кінцевих магнітних мікрокапсул; ііі) вивчення властивостей сформованих мікрокапсул.

**Експериментальна частина.** У роботі використано такі речовини: кристалогідрати солей дво- і тривалентного заліза  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  і  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; водний розчин аміаку (25 %); олеїнову кислоту (ОлК); етиловий спирт (ЕС); синтезований нами гетерофункціональний тетраполімер (ГФТ) – кополімер акрилонітрилу (АН), бутилметакрилату (БМА), стирену (СТ) та малеїнового ангідриду (МА), склад і властивості якого наведено в табл. 1; полівініловий спирт (ПВС) марки POVAL JP-18; етилацетат (ЕАЦ) марки "ч"; парафін фармацевтичний; дистильовану воду.

Таблиця 1

Склад кополімеру, % моль			[η] в			Коефіцієнт			
AH	БМА	СТ	MA	ацетоні, дл.г <sup>-1</sup>	M <sub>n</sub>	$M_{w}$	полідисперсності (M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> )	ρ, кг/м <sup>3</sup>	Т <sub><i>c</i></sub> , К
50,2	27,9	14,3	7,6	0,31	28602	53013	1,85	1094±3	356±1

Склад і властивості ГФТ

*Методика синтезу МНЧ магнетиту.* Синтез наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, модифікованих ОлК, здійснено методом співосадження за модифікованою методикою Махдаві [11], яка відрізнялась від оригінальної тим, що було використано кристалогідрат FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, а кінцевий продукт синтезу приготовлений у вигляді суспензії МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в ЕАЦ.

Синтез модифікованих МНЧ складався з двох стадій.

Перша стадія полягала у синтезі наночастинок магнетиту за такою реакцією:

 $2FeCl_3 \cdot 6H_2O + FeSO_4 \cdot 7H_2O + 8NH_4OH = Fe_3O_4 + 6NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + 23H_2O.$ 

Стехіометричні кількості FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O і FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O розчиняли окремо у дистильованій воді; ці розчини змішували у тришийковому реакторі об'ємом 80 мл у присутності аргону і термостатували за температури 45 °C за слабкого перемішування. Після цього швидкість перемішування різко збільшували до 800 об/хв і до суміші прикапували розчин гідроксиду амонію (25 %).

Друга стадія полягала у модифікації наночастинок магнетиту ОлК:



Через 30 хв першої стадії синтезу, не припиняючи перемішування, до суспензії додавали ОлК у кількості 3 мл, після чого температуру піднімали до 80 °С і модифікацію проводили продовж 1 год. Отримані МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, модифіковані ОлК, відділяли зі стабільної суспензії магнітною сепарацією і декантуванням, очищали кількаразовим промиванням дистильованою водою та ЕС. Після останнього промивання до МНЧ додавали ЕАЦ для отримання дисперсії, спорідненої з органічною фазою, для подальшого інкапсулювання.

*Методика мікроінкапсулювання МНЧ.* У роботі застосовано "екстракційно-коацерваційний" метод мікроінкапсулювання, описаний у [12]. Інкапсулювання здійснювали в тришийковому реакторі, обладнаному пропелерною мішалкою. Суспензію МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у розчині парафіну і ГФТ в ЕАЦ (при співвідношенні МНЧ : парафін : ГФТ = 1:7:22 мас. частин) додавали до насиченого розчину ЕАЦ у воді, що містив як стабілізатор 1 % ПВС, за температури 313–323 К при різному

співвідношенні органічної і водної фаз, за інтенсивного перемішування (400, 450 об/хв). Після формування стабільної дисперсії до реакційної маси додавали по краплях воду, при цьому формувалися частинки коричневого кольору. МК формувалися внаслідок фазового розділення, яке відбувалось через екстракцію ЕАЦ з органічної фази, в результаті поступово утворювались тверді МК, заповнені вуглеводнем і МНЧ.

Після інкапсулювання реакційну масу перевантажували в стакан і ретельно промивали водою у кількості 400 мл для відмивання частинок від стабілізатора і ЕАЦ. Кінцеві МК з  $Fe_3O_4$  МНЧ виділено фільтруванням через нейлонове сито з розміром пор 10 мкм і додатково промито водою. Отримані вологі МК висушували за кімнатної температури при атмосферному тиску до постійної маси.

**Методики аналізу модифікованих МНЧ і МК з інкапсульованими МНЧ.** Оптичні мікроскопічні дослідження проводили на мікроскопі "JENAVAL" Carl Zeiss. Мікрофотографії отримували за допомогою мікроскопу при 250-, 400-кратному збільшенні. За результатами статистичної обробки вимірів зображень 400–500 частинок побудовано диференційні криві розподілу МК за розмірами, визначено середньочисельний ( $d_n$ ) і середньомасовий ( $d_w$ ) діаметр, коефіцієнт полідисперсності ( $k_p$ ). Електронно-мікроскопічні дослідження проводили з використанням сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) Selmi РЭМ-106И. Рентгенофазовий аналіз структури зразків виконано на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3. Під час знімання застосовували випромінювання СиКа (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування за Брегом-Брентано  $\theta - 2\theta$  ( $2\theta$ брегівський кут). Значення сили струму та напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА та 40 кВ. Знімання зразків проводили у режимі безперервної реєстрації (швидкість 1 °/хв) у діапазоні кутів 2 $\theta$  від 10° до 60°. Магнітні вимірювання проводили за допомогою вібраційного магнітометра [13]. Реєстрували криві перемагнічування досліджуваних зразків у магнітних полях від -250 кА/м до +250 кА/м. Питому намагніченість насичення  $\sigma_s$  вимірювали в магнітному полі напруженістю 800 кА/м.

**Результати та обговорення**. *Синтез і модифікація МНЧ*. Як описано в експериментальній частині, на першій стадії було проведено синтез МНЧ і одночасно здійснено їх модифікацію. На рис. 1 наведено мікрофотографії модифікованих МНЧ.





Рис. 1. Мікрофотографії модифікованих ОлК МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Наведені зразки отримані після багаторазового декантування, осадження магнітом і висушування до постійної маси. Як видно, МНЧ утворюють значні агломерати і найменші частинки мають розмір в межах 250–500 нм. Тому в подальшій роботі безпосереднє застосування МНЧ у висушеному вигляді було недоцільним і, відповідно, синтезовані МНЧ після багаторазового декантування переводили у ЕАЦ, який використовувався як розчинник у процесі "екстракційно-коацерваційного" мікроінкапсулювання. Частинки при цьому не утворюють агломерати, а їхні розміри становлять від 7 до 12 нм [11].

Разом з тим, утворення агломератів практично не впливає на магнітні властивості синтезованих МНЧ, модифікованих ОлК. Частинки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> знаходяться в суперпарамагнітному стані.

Крива перемагнічування дослідного зразка має безгістерезисний вигляд з нульовим значенням коерцитивної сили H<sub>c</sub> та залишкової намагніченості  $\sigma_r$ .



Рис. 2. Крива перемагнічування модифікованих ОлК МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

*Мікроінкапсулювання МНЧ*. Наступним кроком в роботі було мікроінкапсулювання МНЧ згідно з вищеописаною методикою. Загальний вигляд одержаних сферичних МК з інкапсульованими МНЧ зображено на рис. 3. Аналогічні мікрофотографії одержано для інших синтезів і використано при визначенні розмірних характеристик синтезованих МК.



Рис.3 Оптичний мікроскопічний аналіз. Мікрофотографії МК з інкапсульованими Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> МНЧ синтезів: a – №1; б – №4 (табл. 2)

У табл. 2 наведено умови мікроінкапсулювання і розмірні характеристики одержаних МК.

Таблиця 2

№ п/с	Співвідношення фаз органічна фаза водна фаза	T, K	Швидк. дисперг., об./хв	Середньо- чисельний діаметр МК (d <sub>n</sub> ), мкм	Середньомасовий діаметр МК (d <sub>w</sub> ), мкм	$k_p$
1	1:15,6	333	450	24	32	1,32
2	1:15,0	313		37	70	1,86
3	1:15,0	323	400	38	76	2,02
4	1:15,8	323	400	55	114	2,09
6	1:20,0	323		48	91	1,89

#### Умови формування та розмірні характеристики МК

Як і очікувалося, збільшення швидкості диспергування приводить до зменшення середньочисельного та середньомасового діаметрів МК, а також знижує коефіцієнт полідисперсності. Це, очевидно, пояснюється зменшенням розміру частинок на стадії формування дисперсії в результаті збільшення інтенсивності перемішування. Підвищення температури розчину кополімеру і стабілізуючого розчину впливає на формування МК з більшим розміром (див. табл. 2 синтез № 2 і № 3). Разом з тим, при цьому збільшується значення коефіцієнта полідисперсності, тобто формуються більш полідисперсні МК. Співвідношення органічної і водної фаз хоча і не виявляє однозначного впливу на розмірні характеристики МК, тим не менше спостерігається тенденція до зростання діаметра МК зі зменшенням цього співвідношення.

На рис. 4 наведено СЕМ мікрофотографії деяких синтезованих МК. Як видно, МК, отримані у синтезах № 1 і № 2, є більш дефектними, ніж у синтезі № 6. Натомість для МК із синтезу № 1 відсутня пористість поверхні, а в № 2 пористість незначна. В МК синтезу № 4 проявляється достатня пористість поверхні, що є цікавим і перспективним для подальшої роботи з прищеплення до поверхні МК біологічних каталізаторів.



Рис. 4. Мікрофотографії МК з інкапсульованими Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> МНЧ,

г

x400

20.00k<sup>3</sup> 6

отримані в синтезах: а – № 1; б – № 2; в, г – № 6

Результати рентгенофазового аналізу зразків, модифікованих ОлК магнетитових МНЧ та МК на їх основі, отриманих у синтезах №1 і №6, наведено на рис. 5. Видно, що основною кристалічною фазою у досліджених зразках є магнетит, оскільки на їх рентгенівських дифрактограмах спостерігаються максимуми відбиття, що відповідають кристалографічним площинам (220), (311) та (400) кубічної структури Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (для порівняння на рис. 5 наведено стандартну дифрактограму магнетиту JCPDS 85–1436). Подібні дифрактограми для МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> описано іншими авторами [14]. Всі зразки характеризуються уширенням піків, характерних для магнетиту, що зумовлено і підтверджує факт утворення за вибраних умов саме нанорозмірних частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. За напівшириною

найбільш інтенсивного піка (311), використовуючи рівняння Селякова–Шерера [15], розраховано середні розміри нанокристалів *L* (табл. 3). З таблиці видно також, що постійна ґратки (*a*) і розміри наночастинок *L* у МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до і після інкапсулювання (зразок МК № 6) є доволі близькими. Сталість цих параметрів (в межах похибки вимірювання) свідчить, що в процесі мікроінкапсулювання кристалічна структура МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не піддається якимось змінам і самі наночастинки при цьому не агломерують. Разом з тим, на відміну від дифрактограми вихідних модифікованих МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, після їх інкапсулювання у випадку зразків МК №4 та №1 на дифрактограмах спостерігаються два дуже інтенсивні максимуми відбиття в області малих кутів при 2θ = 21° і 23°. Ці піки зумовлені кристалічною будовою парафіну в ядрі МК і за положенням збігаються з дифрактограмами чистого парафіну [16].



Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми

Таблиця 3

#### Параметри структури та фазовий склад

Зразок	<i>L</i> , нм	а, н	Інша фаза (парафін)
Модифіковані МНЧ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12,4	0,8406	_
MK <b>№</b> 6	10,2	0,8386	+
MK №1	-	-	+

Як показано на фотографіях (рис. 6), МК, отримані синтезом № 6, проявляють магнітні властивості, скупчуються під дією неодимового магніту як у сухому вигляді, так і дисперговані у водному середовищі.

Рис. 6. Фотографії візуального підтвердження магнітних властивостей зразка МК синтезу № 6 з інкапсульованими МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: а – сухі МК після синтезу; б – МК у воді (ліворуч) і в 1,5 % водному розчині HCl (праворуч)





Слід зазначити, що отримані МК є достатньо стабільними навіть у кислих середовищах, також після перебування у 1,5 % водному розчині HCl протягом 1 місяця вони і надалі виявляли магнітні властивості (див. рис. 6, б), що доводить щільне інкапсулювання модифікованих магнітних наночастинок магнетиту в парафіновому ядрі. Тобто будову отриманих магнітних мікрокапсул можна подати так (рис. 7).



Рис. 7. Схематичне зображення будови магнітних мікрокапсул

Досліджено магнітні властивості одержаних МК. Криву перемагнічування для зразка МК №6 наведено на рис. 8. Видно, що вона має безгістерезисний вигляд з нульовими значеннями коерцитивної сили та залишкової намагніченості, ідентичний кривій для вихідних МНЧ  $Fe_3O_4$ , модифікованих ОлК (рис. 2). Це підтверджує як наявність інкапсульованих МНЧ в МК, так і той факт, що в процесі мікроінкапсулювання структура МНЧ  $Fe_3O_4$  не змінюється. Внаслідок високого ступеня дисперсності частинки досліджуваних зразків знаходяться в суперпарамагнітному стані. За літературними даними [17], суперпарамагнітні властивості частинок за кімнатної температури проявляються, якщо їх середній діаметр D < 25 нм.

Значення питомої намагніченості насичення  $\sigma_s$  для зразків вихідних модифікованих ОлК МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і МК, де ці МНЧ інкапсульовані у парафінове ядро, наведено в табл. 4. За наведеними даними можна оцінити вміст МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у МК, зокрема для зразка МК №6 вміст МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> становить 6,34 % мас.



Рис. 8. Крива перемагнічування МК синтезу № 6

Зразок	Маса зразка	$\sigma_{s}$ , A·m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>
Модифіковані МНЧ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,0612 г	55
MK №6	0,0842 г	4,8
$Fe_3O_4$	_	90–92*

#### Значення питомої намагніченості насичення речовин

\* Довідкове значення

Висновки. Отже, методом співосадження синтезовано і одночасно поверхнево модифіковано олеїновою кислотою МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Визначено, що для ефективного інкапсулювання МНЧ доцільно використовувати їх дисперсії у ЕАЦ. Проведено інкапсулювання МНЧ "екстракційно-коацерваційним" методом мікроінкапсулювання. Одержано МК строго сферичної форми з поруватою поверхнею, що дасть змогу ефективно провести іммобілізацію біологічних каталізаторів (езимів) на їх поверхню та прищепити їх. Досліджено залежність колоїдно-хімічних властивостей синтезованих МК від параметрів процесу. Показано, що збільшення швидкості диспергування приводить до зменшення середньочисельного, середньомасового розміру МК та зменшення коефіцієнта полідисперсності. Підтверджено наявність інкапсульованих МНЧ у МК ренгеноструктурним, магнітним і візуальним магнітними аналізами. Одержані МК з інкапсульованими МНЧ стійкі до дії водного розчину HCl і при цьому не втрачають магнітних властивостей.

1. Zhu M., Diao G. Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites // Nanoscale. – 2011. – No. 3. – P. 2748–2767. 2. Chen X. et al. Fabrication, formation mechanism, and magnetic properties of metal oxide nanotubes via electrospinning and thermal treatment // J. Phys. Chem. C. – 2011. – No. 115 (3. –, P. 373–378. 3. Zeng T. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: a robust and magnetically recoverable catalyst for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine // J. Green Chem. – 2010. – No. 12. – P. 570-573. 4. Sun G. et al. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of  $Fe_3O_4$ ,  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , and Fe with high performance of microwave absorption // Chem. Mater. – 2011. – No. 23 – P. 1587–1593. 5. Qiao R., Yang C., Gao M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: from preparations to in vivo MRI applications // J. Mater. Chem. – 2009. – No. 19. – P. 6274–6293. 6. C. Yang, J. Wu, Y. Hou. Fe3O4 nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications // Chem. Commun. – 2011. – V. 47, Iss. 18. – P. 5130–5141. 7. N.Q. Wu, et al. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles // Nano. Lett. - 2004. - No. 4. - P. 383-386. 8. S. Gu, J. Onishi, Y. Kobayashi, D. Nagao, M. Konno. Preparation and colloidal stability of monodisperse magnetic polymer particles // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - No. 289. - P. 419-426. 9. J.-B. Jun, S.-Y Uhm, J.-H. Ryu, K.-D. Suh. Synthesis and characterization of monodisperse magnetic composite particles for magnetorheological fluid materials // Colloids Surf. A - 2005. - No. 260. - P. 157-164. 10. C. Yang, H. Liu, Y. Guan, J. Xing, J. Liu, G. Shan. Preparation of magnetic poly(methylmethacrylate-divinylbenzene-glycidylmethacrylate) microspheres by spraying suspension polymerization and their use for protein adsorption // J. Magn. Magn. Mater. – 2005. – No. 293. – P. 187–192. 11. Mahnaz Mahdavi et al. Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications // Molecule. – 2013. – No. 18(7). – Р. 7533–7548. 12. Пат. 88858 України, МПК9 В01Ј 13/02, В01Ј 13/06, А61К 9/50, С08F 22/00. Спосіб мікрокапсулювання вуглеводнів / винахідники: Сердюк В. О., Шевчук О. М., Токарєв В. С.; власник: Національний університет "Львівська політехніка". -No. a200907310; заявл. 13.07.2009; опубл. 25.11.2009, Бюл. No. 22. 13. Кондир А. І., Борисюк А. К., Паздрій І. П., Швачко С. Г. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів // Вибрации в технике и технологиях. – 2004. – No. 2, (34) – C. 41–43. 14. Данильченко С. Н., Кузнецов В. Н., Станиславов А. С. и др. Структурные особенности нанокристаллического магнетита различных вариантов синтеза по данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии // Ж. нано- електрон. фіз. – 2011. – Т.3, No. 3. – С. 139–147. 15. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. – 370 с. 16. Li L et al. Flow Improvement of Waxy Oils by Modulating Long-Chain Paraffin Crystallization with Comb Polymers: An Observation by X-ray Diffraction // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – 50. – Р. 316–321. 17. Горбик П. П., Мищенко В. Н., Абрамов Н. В. и др. Магнитные свойства наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных жидко- и твердофазным синтезом // Поверхность. – 2009. – Вып. 1. – С. 165–176.