УДК 544 + 547.458 + 538.211.183.02 doi: 10.15407/hftp17.03.367

Д.Ю. Ляшенко [1] (https://orcid.org/0009-0009-5429-4781), **С.П. Туранська** [1] (https://orcid.org/0000-0002-7940-9559), **І.Ю. Троснікова** [2] (https://orcid.org/0000-0002-1266-730X), **П.І. Лобода** [2] (https://orcid.org/0000-0003-2012-1080), **П.П. Горбик** [1] (https://orcid.org/0000-0002-4954-336X)

МОРФОЛОГІЯ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО МАГНЕТИТУ, *β*-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ ТА ПОЛІУРЕТАНУ

[1] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: isc412@ukr.net
[2] Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Берестейський проспект, 37, Київ, 03056, Україна

Нанокомпозити на основі полімерів і магнетиту посідають значне місце в унікальних наукових дослідженнях та передових інженерних рішеннях завдяки своїм винятковим властивостям. Так, функціоналізовані магніточутливі НК на основі Fe_3O_4 та β-CD активно розробляються в різних варіантах та є перспективними для багатьох нових актуальних застосувань в медицині, екології, каталізі, сенсориці, медичному, хімічному та екологічному аналізі, радіаційній безпеці, здатні до утворення комплексів включення типу «хазяїн – гість» тощо.

Метою роботи є вивчення структурних властивостей матеріалу на основі однодоменного магнетиту, β-циклодекстрину та поліуретану, в залежності від вмісту компонентів в нанокомпозиті. Досягнення мети дозволить розширити модельні уявлення стосовно будови наноструктурного матеріалу та обґрунтувати можливості оптимізації для цілеспрямованого використання, наприклад, при селективному вилученні іонів стронцію з водних розчинів.

Отримання нового магніточутливого сорбційного полімерного композиційного матеріалу (НК Fe_3O_4/β-CD/PU) здійснено шляхом модифікування поверхні нанорозмірного однодоменного магнетиту β-циклодекстринвмісним полімером. Дослідження морфології поверхні НК здійснювали методами скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії (СЕМ і ПЕМ, відповідно). Визначення масової частки хімічних елементів здійснювали методом рентгенівського мікроаналізу.

Результатами спектрометричного аналізу поверхні підтверджено відповідність матеріалу складу Fe_3O_4/β-CD/PU та встановлено його можливі активні центри сорбції: молекули тора β-CD, уретанові фрагменти структурованої сітки молекул зшиваючого агента, а саме зв'язки –C=O та N–H і групи Fe–OH магнетиту, доступними для взаємодії з токсичними молекулами, іонами, наночастинками відповідного розміру та стану поверхні.

Наноструктурний гібридний композит Fe_3O_4/β-CD/PU проявив себе як збалансований за механічною міцністю ненабухаючий матеріал, що не руйнується при тривалому контакті зі слабкокислими розчинами, нерозчинний у воді та в багатьох органічних розчинниках, має високу спорідненість до токсичних іонів та характеризується добрими кінетичними параметрами сорбції.

***Ключові слова**: β-циклодекстрин, поліуретан, наночастинки, однодоменний магнетит, FTIR спектроскопія, низькотемпературна адсорбції–десорбції азоту, хімічний аналіз, скануюча та просвічуюча електронна мікроскопія, гібридні наноструктури, нанокомпозити*

ВСТУП

Техногенні забруднювачі води становлять значну небезпеку для людей та навколишнього середовища, тому для вирішення цієї проблеми використовують найбільш перспективні методи, зокрема, сорбційні [1]. Сорбційні методи концентрування, вилучення, аналізу та утилізації токсичних речовин з різних об'єктів довкілля на цей час набули значного розвитку. Високі вимоги до сучасних сорбційних матеріалів (хімічна стійкість, механічна міцність, швидкість встановлення рівноваги, простота регенерації, селективність, ефективна та швидка сепарація, можливість капсулювання для тривалого зберігання сорбтиву у відповідних умовах) визначаються необхідністю економічного та ефективного

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)
© Д.Ю. Ляшенко, С.П. Туранська, І.Ю. Троснікова, П.І. Лобода, П.П. Горбик, 2026

вилучення токсичних молекул та іонів, особливо їхніх малих (слідових) кількостей. Вказаним вимогам в повній мірі відповідають магніточутливі сорбційні матеріали різного функціонального призначення, зокрема, на основі наночастинок (НЧ) магнетиту (Fe_3O_4) в суперпарамагнітному стані та *β*-циклодекстрину (*β*-CD), які в минуле десятиліття набули актуальності з наукової та практичної точок зору [2–9].

Так, наприклад, перфторалкільні речовини, зокрема, перфтороктанова кислота (PFOA), є одними з найбільш досліджуваних нових забруднювачів води у світі. Це пов'язано зі збільшенням частоти їхнього виявлення у водоймах та згубним впливом на стан навколишнього середовища, здоров'я людей, тварин та рослин. У дослідженні [2] *β*-CD-MIP (поверхнево імпринтинговані молекулярні відбитки-шаблони PFOA на поверхні полімерної структури *β*-CD для специфічного розпізнавання молекул) був нанесений на поверхню композиту TWAC-Fe_3O_4 (активоване вугілля TWAC, отримане з чаю, що містить НЧ оксиду заліза Fe_3O_4, отримані методом співосадження солей заліза Fe^{2+}/Fe^{3+}у лужному середовищі), а підготовлений новий унікальний адсорбент TWAC-Fe_3O_4@*β*-CD-MIP був застосований для виявлення PFOA з високою чутливістю в зразках річкової води методом дисперсійної мікротвердофазної екстракції (DMSPE) в поєднанні з UHPLC-ESI-MS/MS – методикою високоефективної рідинної хроматографії надвисокого тиску (UHPLC) та тандемною мас-спектрометрією (MS/MS) з іонізацією в процесі розпорошення в електричному полі (ESI).

Прищеплення *β*-циклодекстрину здійснювали на структуру магнетит/полідофамін (Fe_3O_4/PDA) з адсорбованою глюкозооксидазою (GOx) з чорною цвіллю *Aspergillus niger*. НК частинок магнетиту, модифікованих *β*-CD, розроблений в [3], використовувався як ефективний адсорбційний матеріал для видалення барвників еозину та флоксину з водного розчину. У дослідженні [4] поверхню синтезованих НЧ Fe_3O_4 було покрито іонною рідиною (IL), функціоналізованою *β*-CD, методом спільного осадження в лужному сольовому середовищі. Цей новий НК Fe_3O_4-*β*-CD-IL виявив високу здатність розпізнавання бісфенолу-А та має багатообіцяючу перспективу сенсорних застосувань як електродного матеріалу. У роботі [5] отримано пористий суперпарамагнітний композитний матеріал типу магнітний *β*-циклодекстринвмісний полімер (MNPs/*β*-CDP) та охарактеризовано його як адсорбент, який може бути використаний для деградації ацетамінофену (APAP) у водному розчині шляхом окиснення перманганатом калію ($KMnO_4$). Результати дослідження адсорбційних властивостей показали, що швидкість адсорбції та ємність MNPs/*β*-CDP були кращими, ніж у компонентних матеріалів.

Біоміметичний нанокомпозит (НК) типу магнетит/полідофамін/*β*-циклодекстрин розроблений для довгострокових вимірювань рівня глюкози, як високоселективний, чутливий та стабільний біосенсор [6]. З метою створення інноваційних адсорбційних плівок, призначених для ефективного видалення уремічних токсинів, особливо тих, що зв'язані з білками, синтезовано та досліджено наноадсорбенти [7] на основі магнітних НЧ, покритих *α*-, *β*- та *γ*-циклодекстрином. Такі плівки розробляються як доповнення/альтернатива гемодіалізу, який є ефективним засобом лікування пацієнтів з нирковою недостатністю, але навіть він не в змозі ефективно очищати кров від усіх токсинів.

Статтю [8] присвячено розділенню та кількісному визначенню різних форм мангану в зразках води. З метою селективного визначення вмісту іонів мангану автори синтезували спеціальні магнітні наночастинки Fe_3O_4, модифіковані іонною рідиною та полімером *β*-циклодекстрину. Магнітні наночастинки оксиду заліза синтезували методом співосадження хлоридів 2- та 3-валентного заліза. Модифікування поверхні Fe_3O_4 обробкою сполукою TEOS (силанізацію) провадили з метою створення захисного шару діоксиду кремнію та утворенню реакційноздатних зв'язків на поверхні, що дозволяє полімеру міцно триматися на ядрі. Методичний аспект досліджень: використано магнітну твердофазну екстракцію (MSPE) у поєднанні з атомно-емісійною спектрометрією з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES).

В роботі [9] наведено результати розробки та дослідження ефективного

композитного сорбента на основі нанорозмірного магнетиту, *β*-циклодекстрину та льотного попелу (Fe_3O_4/*β*-CD/FA), призначеного для вилучення уранілу U(VI) з водних розчинів та стічних вод. Роль кожного компонента в композиті: Fe_3O_4 забезпечує магнітні властивості та створює додаткові активні центри сорбції; *β*-CD виконує роль стабілізатора та функціонального модифікатора завдяки наявності гідроксильних груп; льотний попіл (FA) слугує дешевою пористою матрицею з великою питомою поверхнею.

Наведені літературні дані свідчать, що НК на основі полімерів і магнетиту посідають значне місце в передових наукових та інженерних застосуваннях завдяки своїм винятковим властивостям. Так, функціоналізовані магніточутливі НК на основі Fe_3O_4 та *β*-CD активно розробляються в різних варіантах та є перспективними для багатьох нових актуальних застосувань в медицині, екології, каталізі, сенсориці, медичному, хімічному та екологічному аналізі; радіаційній безпеці, здатні до утворення комплексів включення типу «хазяїн – гість» тощо.

В нашій статті [10] повідомлялось про розробку одностадійного синтезу нового перспективного для практичного використання поліфункціонального наноструктурного матеріалу (НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU) на основі однодоменного Fe_3O_4, *β*-CD та поліуретану (ПУ), дослідження його фізико-хімічних характеристик та можливості застосування як селективного сорбента токсичних іонів, зокрема, за малих їхніх концентрацій у водних розчинах (на прикладі сорбції іонів стронцію(II)). Метою даної роботи є обґрунтування оптимального вмісту органічної складової НК (*β*-CD/PU) та більш детальне вивчення морфології та структурних властивостей оптимізованого НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU. Досягнення мети дозволить розширити модельні уявлення стосовно будови наноструктурного матеріалу в залежності від хімічного складу та обґрунтувати можливості цілеспрямованого використання, наприклад, при селективному зв'язуванні органічних молекул.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтезований наноматеріал у вигляді магнетиту з сіткою зшитого полімера *β*-CD/PU досліджували методами ІЧ спектроскопії за допомогою спектрофотометра з Фур'є перетворенням (FTIR) IR Trtracer-100 (Shimadzu) в інтервалі частот 4000–500 $см^{-1}$ з роздільною здатністю 4 $см^{-1}$ та приставкою для відбиття QATR10.

Дослідження морфології НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU здійснювали методами скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії (СЕМ і ПЕМ, відповідно). Зокрема, дослідження морфології поверхні зразків НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU різного складу, вимірювання лінійних розмірів топологічних особливостей і параметрів мікрорельєфу та визначення масової частки хімічних елементів методом рентгенівського мікроаналізу за енергією квантів характеристичного рентгенівського випромінювання здійснено за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106-І з енергодисперсійною системою та двома детекторами Еверхарда Торнлі. Роздільна здатність 4–6 нм, діапазон регулювання прискорюючої напруги 0.5–30 кВ, діапазон регулювання збільшень 15–300000 крат.

Дослідження НК методами електронної просвічуючої мікроскопії виконано за допомогою приладу ПЕМ-125 К з цифровим керуванням (виробництво BAT SELMI, Україна), призначеного для отримання зображень наноструктур. Як джерело електронів використовується вольфрамовий термокатод, максимальна прискорююча напруга 125 кВ. Роздільна здатність: 0.14 та 0.35 нм за кристалічною ґраткою та точками, відповідно. Використовували цифрову реєстрацію зображень.

Магнетит (Fe_3O_4) одержували співосадженням солей Fe^{+2} та Fe^{+3} гідроксидом амонію за методикою [11]. Розміри наночастинок Fe_3O_4 знаходились, переважно, в діапазоні 2–23 нм (середній розмір наночастинок залежить від умов синтезу і складає 8–12 нм). Синтезований нанодисперсний матеріал Fe_3O_4 характеризується рентгенофазовим аналізом як однофазний магнґетит, суперпарамагнітними властивостями і однодоменним станом. Цей стан є особливим і має унікальні переваги, зокрема в тому, що магнетит однорідно намагнічується за будь-яких напрямів і значень напруженості зовнішнього магнітного поля, та повністю втрачає

намагніченість за зняття поля. Основним критерієм однодоменності і суперпарамагнетизму (за літературними та авторськими дослідженнями) для частинок Fe_3O_4 є умова $d < 50$ нм (d – розмір частинки). Важливим наслідком суперпарамагнетизму магнетиків є нульова коерцетивна сила зразків, що є актуальним для даної роботи, оскільки після магнітної сепарації та зняття поля в дисперсних матеріалах не спостерігається магнітна агрегація. Детально характеристики нанорозмірного магнетиту, наприклад, фазовий склад, концентрація поверхневих гідроксильних груп, розподіл НЧ за розмірами, магнітні властивості, область однодоменності тощо наведено в [12].

Отримання магніточутливого полімерного композиційного матеріалу (НК Fe_3O_4/β-CD/PU) здійснено шляхом модифікування поверхні нанорозмірного однодоменного магнетиту β-CD/PU полімером, синтезованим за допомогою реакції кополімеризації β-CD з гексаметилендіізоціанатом (HMDI) [10]. В цій роботі для створення оптимального функціонального наноматеріалу Fe_3O_4/β-CD/PU наведено результати попереднього дослідження реакції кополімеризації β-CD/HMDI та її продуктів. Після ретельної відмивки від розчинника та залишків компонентів реакції, одержані зразки Fe_3O_4/β-CD/PU висушували та аналізували за допомогою ІЧ спектроскопії, термогравіметрії, хімічного аналізу і адсорбції–десорбції азоту, як детально описано у роботі [10].

Параметри пористої структури зразків вихідного нанодисперсного магнетиту та синтезованого НК Fe_3O_4/β-CD/PU в залежності від вмісту β-CD/HMDI визначали на зразках у вигляді порошків. Їхня кількість відповідала методиці вимірювання низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту при температурі 77 K з використанням сорбтометра Kelvin-1042 (Costech Instruments, Італія). Перед дослідженнями матеріали витримували у вакуумній камері при 393 K протягом 20 год, після чого аналізували в діапазоні відносних тисків від 0.06 до 0.99 з кроком 0.015.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Результати досліджень наноструктурного композитного матеріалу у вигляді магнетиту з сіткою зшитого β-CD/HMDI за допомогою FTIR спектроскопії дозволяють якісно оцінити перебіг реакції кополімеризації та визначити можливі центри сорбції молекул та іонів. Оцінку змін, що відбуваються внаслідок хімічної реакції кополімеризації β-CD-вмісних полімерів з різним співвідношенням β-CD : HMDI виконували на підставі порівняння ІЧ спектра β-CD, HMDI та β-CD/PU. На рис. 1 наведено FTIR-спектри вихідного магнетиту, β-CD/HMDI зі співвідношенням β-CD : HMDI = 1 : 5 та продукту їхніх взаємодії.

FTIR-спектр немодифікованого магнетиту (рис. 1 *а*) має смугу поглинання 590 см$^{-1}$, яка характеризує коливання зв'язків Fe–O НЧ магнетиту. Смуги поглинання 884, 1050 та 1120 см$^{-1}$ належать деформаційним коливанням поверхневих Fe–OH груп [12]. Широка дифузна смуга поглинання в діапазоні 2800–3500 см$^{-1}$ з максимумом при 3385 см$^{-1}$ відповідає коливанням гідроксильних груп поверхні магнетиту і води у рідинній фазі та обумовлена коливанням водневих зв'язків [12]. Смуга поглинання 1645 см$^{-1}$ належить деформаційним коливанням молекул води, адсорбованої на поверхні магнетиту.

В FTIR-спектрі β-CD/HMDI (рис. 1 *б*) є смуга поглинання в області 3600–3000 см$^{-1}$. Ця широка смуга з максимумом при 3340 см$^{-1}$ свідчить про наявність валентних коливань зв'язків O–H та N–H уретанових груп в полімері [13]. Інтенсивні смуги поглинання з максимумами при 2930 і 2850 см$^{-1}$ характеризують асиметричні та симетричні валентні коливання зв'язків C–H у метиленових групах, а слабкі смуги поглинання при 1455, 1440 см$^{-1}$ – деформаційні коливання CH у CH_2OH та CHOH групах β-CD [15]. Смуги поглинання при 1707 (ν C=O) та 1570 см$^{-1}$ (δ N–H) свідчать, що отриманий β-CD полімер зшитий поперечними зв'язками з використанням фрагментів HMDI. Смуга поглинання з максимумом при 2270 см$^{-1}$, яка відноситься до асиметричних валентних коливань зв'язку –N=C=O в ізоціанатних групах, у спектрі відсутня.

У FTIR-спектрі Fe_3O_4/β-CD/HMDI з'являється смуга поглинання з максимумом при 3313 см$^{-1}$, яка свідчить про наявність у ньому полімерної сітки з уретановими фрагментами, валентні коливання яких

(зв'язків O–H або N–H) проявляються саме у цій області спектра (рис. 1 *в*). Також присутні смуги поглинання середньої інтенсивності з максимумами при 2934 та 2860 см$^{-1}$, які характеризують асиметричні та симетричні валентні коливання зв'язків C–H в метиленових групах зв'язуючого агента [14]. В спектрі з'являються смуги поглинання 1620 та 1570 см$^{-1}$, що належать деформаційним коливанням зв'язків C–H в CH_2OH і CHOH групах *β*-CD, або ν C=O у фрагментах полімера [16]. Ряд смуг поглинання в інтервалі 1082–430 см$^{-1}$ характеризують коливання груп Fe–OH [12]. Слід відмітити, що смуга поглинання структурних гідроксильних груп вихідного магнетиту при 1050 см$^{-1}$ зміщується у низькочастотну область (1024 см$^{-1}$). Це може бути наслідком участі цих груп в реакції кополімеризації при взаємодії з HMDI. Слабка смуга поглинання з максимумом при 1687 см$^{-1}$ належить до валентних коливань зв'язку –N=C– полімера. У FTIR-спектрі смуга поглинання з максимумом при 2270 см$^{-1}$, яка належить до асиметричних валентних коливань ізоціанатних груп –N=C=O, також як і в полімері, відсутня. Такий характер спектра Fe_3O_4/*β*-CD/HMDI вказує, що при цьому способі синтезу не утворюються побічні сполуки, такі як сечовина та її похідні. В іншому разі у FTIR-спектрі спостерігалися б смуги поглинання деформаційних коливань N–C–N у групах – RNH–CO–NHR– 1500–1520 та 1660 см$^{-1}$ відповідно [17]. Отже, результати спектрометричного аналізу поверхні синтезованого матеріалу дозволили встановити його відповідність складу Fe_3O_4/*β*-CD/PU та можливі активні центри сорбції: молекули тору *β*-CD, уретанові фрагменти структурованої сітки молекул зшиваючого агента, а саме зв'язки –C=O та N–H і групи Fe–OH магнетиту.

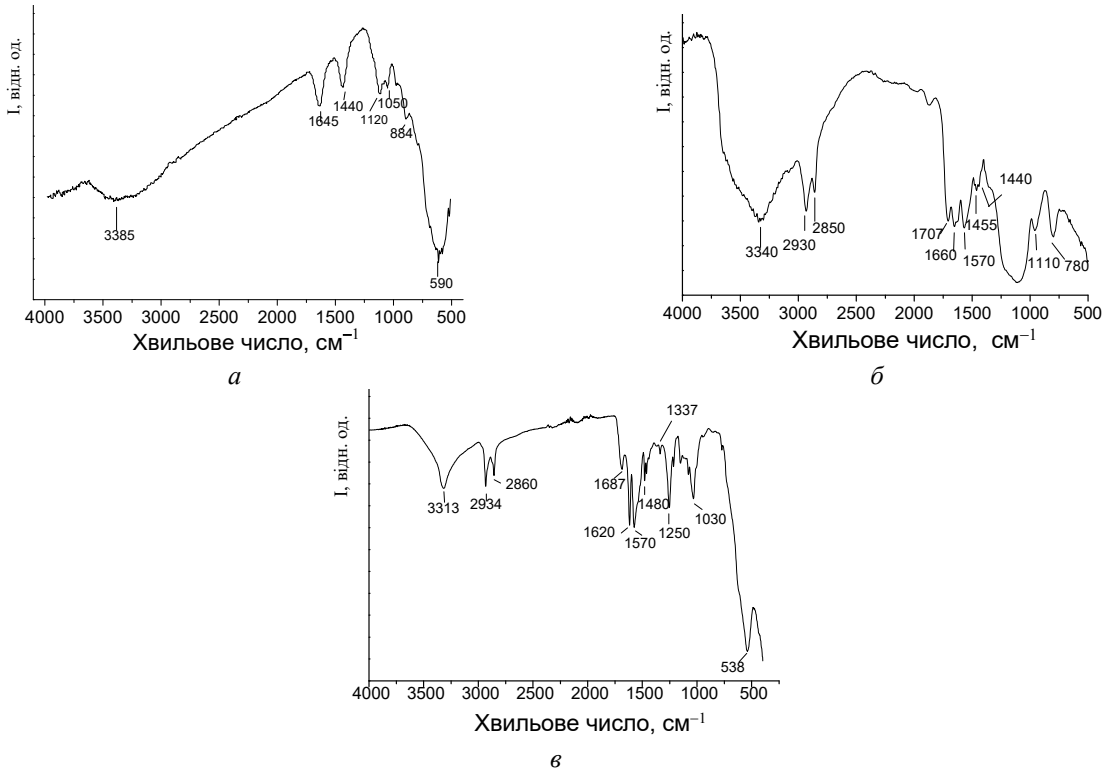
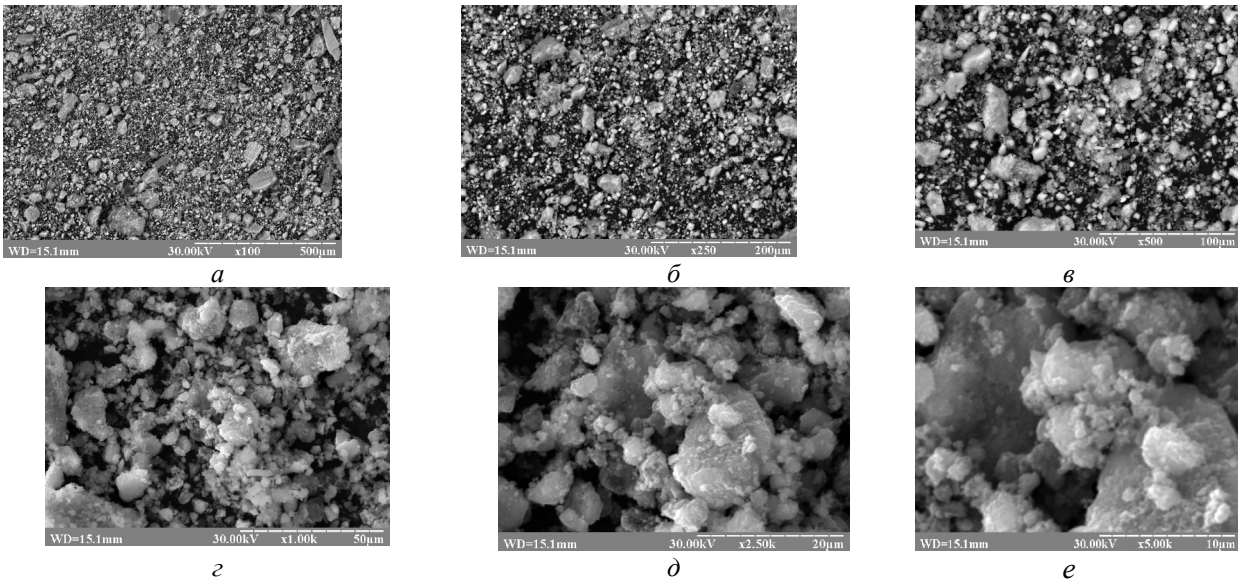


Рис. 1. FTIR-спектри вихідного магнетиту (*а*), *β*-CD/HMDI (*б*) та НК Fe_3O_4/*β*-CD/HMDI (*в*) (*β*-CD : HMDI = 1 : 5)

Синтезований наноструктурний матеріал Fe_3O_4/*β*-CD/PU подрібнювали в агатовій ступці та досліджували методами скануючої електронної мікроскопії. На рис. 2 *а–е* наведено типові СЕМ-зображення поверхні частинок НК різного збільшення.

На зображенні рис. 2 *а* спостерігається незначна кількість частинок розміром ~ 100 мкм, на всіх зображеннях присутні частинки розмірами 10–20 мкм, а також значна кількість схильних до агрегації частинок мікронних та субмікронних розмірів (рис. 2 *а–е*). Взагалі, розміри частинок є типовими для використаного способу подрібнення дослідженого матеріалу.

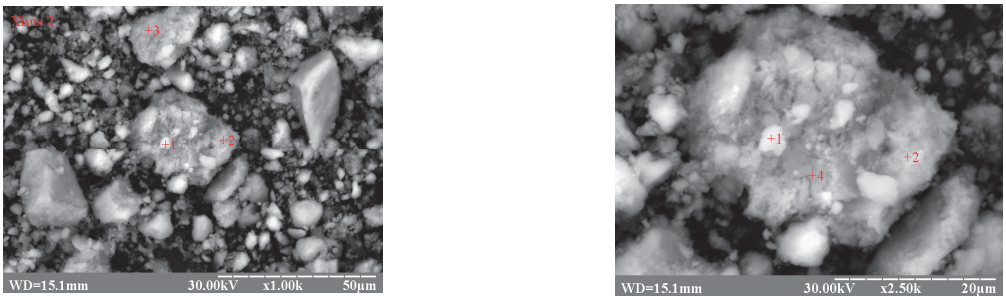
На рис. 3 наведено СЕМ-зображення та точки вимірювання елементного складу поверхні частинок НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU (*а* – 1, 2, 3; *б* – 1, 2, 4). Вибір точок вимірювань ґрунтувався на наявності характерного контрасту, що може свідчити про зміну рельєфу, та/або різний хімічний склад поверхні зразків. Однак, істотних змін концентрації хімічних елементів в складі частинок не виявлено. Типова таблиця результатів кількісних вимірювань концентрації хімічних елементів (ат. %) на поверхні частинок наведено на рис. 3 *в*. Сумарна концентрація домішок Si, Cr, Mn в складі НК становила 0.72 ат. %, що може бути пояснена класом чистоти вихідних реактивів.



а *б* *в*

г *д* *е*

Рис. 2. Типові СЕМ-зображення поверхні НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU різного збільшення (*β*-CD : ГМДІ = 1 : 5)



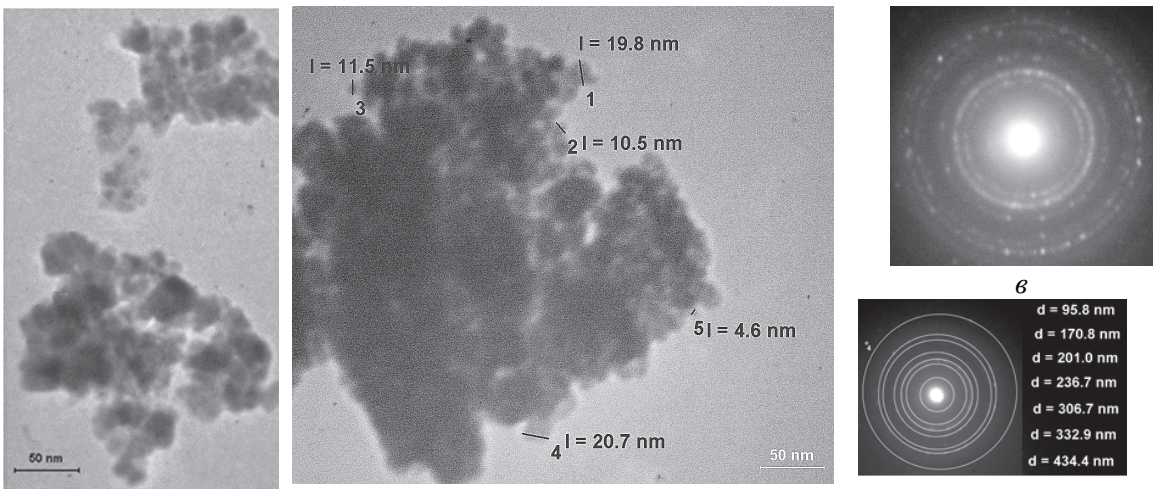
а *б*

Елемент	Лінія	Інтенсивність, в.о.	Похибка, %	Концентрація, ат.%
Si	K	340.00	15.94	0.30
Cr	K	540.00	12.69	0.11
Mn	K	128.00	41.07	0.31
Fe	K	301.00	0.96	99.27

в

Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні частинок НК та точок визначення їхнього елементного складу (*а*, *б*); типові результати визначення елементного складу поверхні зразків методом рентгенівського мікроаналізу, з врахуванням поправок на вміст вуглецю, фосфору та матричні ефекти (*в*)

Результати досліджень НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU методами ПЕМ наведено на рис. 4 *а–г*. На рис. 4 *а* представлено ТЕМ-зображення висушеного зразка агрегатів розведеної суспензії НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU. Видно кулястоподібні темні наночастинки, оточені більш прозорою речовиною, вірогідно, складовою *β*-CD/PU. Результати вимірювань розмірів наночастинок (рис. 4 *б*) знаходяться в діапазоні 4.6–20.7 нм, що узгоджується з розподілом вихідних наночастинок Fe_3O_4 (2–23 нм). Результати досліджень дифракції електронів від одиночних (окремих, мітки 1–5 на рис. 4 *б*) наночастинок (рис. 4 *в*) свідчить про їхню монокристалічну будову поверхні, а наявність певної «засвітки» – можливим впливом розсіяння електронів на частково аморфізованій поверхні внаслідок істотної дефектності кристаліта Fe_3O_4 в нанорозмірному стані.



а *б* *в* *г*

Рис. 4. ТЕМ-зображення поверхні НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU: *а* – розведена суспензія, *б* – концентрована, *в* – дифракція електронів від одиночної наночастинки, *г* – від масиву наночастинок відповідних розмірів (*β*-CD : HMDI = 1 : 5)

Результати дослідження дифракції електронів від концентрованого зразка суспензії частинок НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU наведено на рис. 4 *в*. У цьому випадку зразок містить безліч дрібних кристалітів, кожен з яких орієнтований по-різному. Тому дифракційна картина для кристалітів, орієнтованих під кутами, для яких виконуються умови Бреґґа для певних кристалографічних площин, утворюється з концентричних кілець (рис. 4 *в*), а не з точок (як у монокристалічній структурі, рис. 4 *б*).

З'ясовано, що нанодисперсний Fe_3O_4 не зазнає фазових та структурних перетворень в процесі нанесення *β*-CD/HMDI шару на його поверхню та зберігає суперпарамагнітні властивості в поліуретановій матриці, що підтверджується повною сепарацією зразків Fe_3O_4/*β*-CD/PU в полі постійного магніту та відсутністю залишкової намагніченості.

Результати досліджень структурно-сорбційних характеристик синтезованих *β*-CD-вмісних полімерів поліуретанового типу з різним мольним співвідношенням *β*-CD : HMDI = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5 та 1 : 10 методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту наведено в Таблиці 1. З Таблиці 1 видно, що в зразках системи *β*-CD/PU переважає мезопориста структура з порами різного розміру.

За даними Таблиці 1 можна зробити висновок, що об'ємну структуру синтезованих зшитих *β*-CD-полімерів поліуретанового типу утворено з тривимірної сітки, переважно з двома типами мезопор, де більші пори (10–30 нм) складають 85–90 %, а менші (2–7 нм) – 10–15 % від загальної кількості. В ці пори можуть входити, наприклад, молекули органічних речовин відповідних розмірів.

Експериментально встановлено, що структурно–адсорбційні характеристики синтезованих β-CD-вмісних полімерів поліуретанового типу (Таблиця 1) істотно змінюються при введенні НЧ Fe_3O_4. Характеристики пористої гібридної структури Fe_3O_4/β-CD/PU залежать як від концентрації складових β-CD/PU, так і хімічної природи та властивостей поверхні твердотільного нанорозмірного носія (для порівняння виготовлено та досліджено зразок SiO_2/β-CD/PU (Таблиця 2) з мольним співвідношенням β-CD : HMDI = 1 : 5, на основі аеросилогелю). При цьому близьким до оптимального за масовими та об'ємними характеристиками компонентів композиту та розчинника, для створення сорбційного матеріалу Fe_3O_4/β-CD/PU, виявилось співвідношення між β-CD та HMDI 1 : 5. Структурно–адсорбційні характеристики матеріалу Fe_3O_4/β-CD/PU з мольним співвідношенням β-CD : HMDI = 1 : 5 наведено в Таблиці 2.

Таблиця 1. Структурно–сорбційні характеристики синтезованих β-CD-вмісних полімерів поліуретанового типу з різним мольним співвідношенням β-CD : HMDI

Вміст β-CD : HMDI в полімері	Питома площа поверхні S_{BET}, м^2/г	Сумарний об'єм пор V_{Σ}, см^3/г	Розмір пор D_{BJH}, нм (Вміст, %)	Вміст β-CD в полімері, ммоль/г
1 : 1	2.6	0.2	29.8 (90) 3.4 (10)	0.09
1 : 2	5.5	0.6	13.5 (90) 2.9 (10)	0.079
1 : 5	11.4	0.8	15.3 (85) 4.8 (15)	0.084
1 : 10	12.0	1.7	21.4 (85) 6.8 (15)	0.48

Таблиця 2. Структурно–адсорбційні характеристики синтезованих β-CD-вмісних полімерних матеріалів типу Fe_3O_4/β-CD/PU та SiO_2/β-CD/PU з мольним співвідношенням β-CD : HMDI = 1 : 5

Матеріал	S_{BET}, м^2/г	V_{Σ}, см^3/г	D_{BJH}, нм	Вміст пор, %	β-CD, ммоль/г	Уретановий фрагмент, мг/г
Fe_3O_4/β-CD/ПУ	8	0.04	7.9 16.7 18.6 26.4	65–75 10–12 5–7 13–15	0.053	297.9
SiO_2/β-CD/ПУ	71	0.61	35.0	85–95	0.084	287.6

Як видно з Таблиці 2, в структурі матеріалу Fe_3O_4/β-CD/PU з мольним співвідношенням β-CD : HMDI = 1 : 5 експериментально спостерігається чотири типи мезопор різних розмірів і вмісту. Однак, за вмістом (65–75 %) переважають найменші пори (7.9 нм). Решта, істотно більших розмірів, складають каркасні мезопори, тобто вбудовані в сітці порожнинні ділянки. Ці мезопори в складі НК Fe_3O_4/β-CD/PU обмежуються каркасом сітки. Розмір та форма мезопор можуть змінюватися, залежно від розміру та структурної жорсткості органічних фрагментів і відносного молярного співвідношення HMDI : β-CD при синтезі поліфункціонального матеріалу. Низьке значення питомої поверхні НК Fe_3O_4/β-ЦД/ПУ (S_{BET} = 8 м^2/г) є характерним для поліуретанових полімерів [18]. Слід відмітити, що додавання до реакційної суміші магнетиту при синтезі НК Fe_3O_4/β-CD/PU приводить до утворення більш однорідної мезопористої структури, в порівнянні з β-CD/PU, зі змішаною пористою структурою від мезопор (7–30 нм).

Можна припустити, що результат перебудови пористої структури Fe_3O_4/β-CD/PU, порівняно з структурою β-CD/PU,

залежить від фізико-хімічної активності поверхні, дисперсності, розподілу за розмірами наночастинкового матеріалу Fe_3O_4, а також рівномірності його розподілу в полімерній матриці.

За вмісту *β*-CD : HMDI = 1 : 5 наноструктурний гібридний композит Fe_3O_4/*β*-CD/PU проявив себе як збалансований за механічною міцністю ненабухаючий матеріал, що не руйнується при тривалому контакті зі слабкокислими розчинами, нерозчинний у воді та в багатьох органічних розчинниках, має високу спорідненість до токсичних іонів та характеризується добрими кінетичними параметрами сорбції [10].

ВИСНОВКИ

Отримання магніточутливого сорбційного полімерного композиційного матеріалу (НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU) здійснено шляхом модифікування поверхні нанорозмірного однодоменного магнетиту β-циклодекстрин-вмісним полімером, синтезованим за допомогою реакції кополімеризації *β*-циклодекстрину з гексаметилен-діізоціанатом. Матеріал Fe_3O_4/*β*-CD/PU оптимізовано за вмістом *β*-CD/PU та вивчено його структурні властивості.

Результатами спектрометричного аналізу поверхні підтверджено відповідність матеріалу складу Fe_3O_4/*β*-CD/PU та встановлено його можливі активні центри сорбції: молекули тору *β*-CD, уретанові фрагменти структурованої сітки молекул зшиваючого агента, а саме зв'язки C=O та N–H і групи Fe–OH магнетиту.

Експериментальні дані свідчать, що характеристики пористої структури полімерів *β*-CD і PU залежать як від концентрації складових *β*-CD/PU, так і хімічної природи поверхні твердотільного нанорозмірного носія. Методами скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії вивчено морфологію НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU на нанорозмірному рівні. Встановлено, що в синтезованих гібридних НК Fe_3O_4/*β*-CD/PU за вмісту *β*-CD : HMDI = 1 : 5 утворюється оптимальна мезопорувата структура з адсорбційними центрами, доступними для взаємодії з токсичними молекулами, іонами, наночастинками відповідного розміру та стану поверхні.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Morphology and structural properties of a material based on nanosized magnetite, *β*-cyclodextrin and polyurethane

D.Yu. Lyashenko [1] (https://orcid.org/0009-0009-5429-4781), **S.P. Turanska** [1] (https://orcid.org/0000-0002-7940-9559), **I.Yu. Trosnikova** [2] (https://orcid.org/0000-0002-1266-730X), **P.I. Loboda** [2] (https://orcid.org/0000-0003-2012-1080), **P.P. Gorbyk** [1] (https://orcid.org/0000-0002-4954-336X)

[1] *Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*
17 Oleh Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E–mail: isc412@ukr.net
[2] *National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*
37 Prospect Beresteiskyi, Kyiv, 03056, Ukraine

Nanocomposites based on polymers and magnetite occupy a significant place in unique scientific research and advanced engineering solutions due to their exceptional properties. Thus, functionalized magnetosensitive NCs based on Fe_3O_4 and β-CD are actively developed in various versions and are promising for many new topical applications in medicine, ecology, catalysis, sensors, medical, chemical and environmental analysis, radiation safety, capable of forming host-guest inclusion complexes, etc.

The aim of the work is to study the structural properties of the material based on single-domain magnetite, β-cyclodextrin and polyurethane, depending on the content of components in the nanocomposite. Achieving the goal will allow expanding model ideas regarding the structure of the nanostructured material and justifying the possibilities of optimization for targeted use, for example, in the selective removal of strontium ions from aqueous solutions.

A new magnetically sensitive sorption polymer composite material (Fe_3O_4/β-CD/PU NC) was obtained by modifying the surface of nanosized single-domain magnetite with a β-cyclodextrin-containing polymer. The morphology of the NC surface was studied by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM, respectively).

The mass fraction of chemical elements was determined by X-ray microanalysis. The results of spectrometric analysis of the surface confirmed the compliance of the material with the composition Fe_3O_4/β-CD/PU and its possible active sorption sites were found: β-CD torus molecules, urethane fragments of the structured network of crosslinking agent molecules, namely C=O and N–H bonds and Fe–OH groups of magnetite, available for interaction with toxic molecules, ions, nanoparticles of the appropriate size and surface state.

The nanostructured hybrid composite Fe_3O_4/β-CD/PU proved to be a non-swelling material with balanced mechanical strength, which does not collapse upon prolonged contact with weakly acidic solutions, is insoluble in water and many organic solvents, has a high affinity for the removal of toxic ions and is characterized by good kinetic parameters of sorption.

***Keywords**: β-cyclodextrin, polyurethane, nanoparticles, single-domain magnetite, FTIR spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption–desorption, chemical analysis, scanning and transmission electron microscopy, hybrid nanostructures, nanocomposites*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Melnychenko T.I., Kadoshnikov V.M., Arkhipenko O.M. et al.* Nano-functionalized mgnetic carbon composite for purification of man-made polluted waters // MDPI. – 2025. – V. 11, N 4. – P. 77–86.
2. *Malatji N., Mpupa A., Mizaikoff B. et al.* Magnetic beta cyclodextrin molecularly imprinted polymer for selective extraction of perfluorooctanoic acid from water // Science. – 2025. – V. 28, N 8. – P. 113205–113215.
3. *Kumari P., Parashara S., Parashara H.* β-cyclodextrin modified magnetite nanoparticles for efficient removal of eosin and phloxine dyes from aqueous solution // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V. 5, N 7. – P. 15473–15480.
4. *Sinniah S., Mohamad S., Manan N.S.A.* Magnetite nanoparticles coated with β-cyclodextrin functionalized-ionic liquid: Synthesis and its preliminary investigation as a new sensing material // Appl. Surf. Sci. – 2015. – V. 357, Part A. – P. 543–550.
5. *Shi Y., Zhang Y., Cui Y. et al.* Magnetite nanoparticles modified β-cyclodextrin. Polymer Coupled with $KMnO_4$ oxidation for adsorption and degradation of acetaminophen // Carbohydr. Polym. – 2019. – V. 222. – P. 114972–114981.
6. *Kuznowicz M., Jędrzak A., Rębiś T.* Biomimetic magnetite/polydopamine/β-cyclodextrins nanocomposite for long-term glucose measurements // Biochem. Eng. J. – 2021. – V. 174. – P. 108127–108133.
7. *Sharaf M.G., Li S., Tonelli M. et al.* Adsorption dynamics of uremic toxins to cyclodextrin-coated magnetic nano-adsorbents // Carbohydr. Polym. – 2025. – V. 347. – P. 122573–122583.
8. *Qin X., Chen S., Gu W. et al.* Speciation analysis of Mn(II)/Mn(VII) using Fe_3O_4@ionic liquid-β-cyclodextrin polymer magneticsolid phase extraction coupled with ICP-OES // Talanta. – 2016. – V. 161. – P. 325–332.
9. *ZhanY., Huang S., Mei B. et al.* Magnetite/β-cyclodextrin/fly ash composite as an effective and recyclable adsorbent for uranium(VI) capture from wastewater // Chemosphere. – 2023. – V. 331. – P. 138750–138762.
10. *Lyashenko D.Yu., Oranska O. I., Petranovska A.L., Gorbyk P.P.* Polyfunctional material based on nanosized magnetite, β-cyclodextrin and polyurethane: synthesis, characterization, suitability for sorption // Theor. Exp. Chem. – 2025. – V. 61, N 5. – P. 285–292. (Ukrainian Original V. 61, N 5, 2025).
11. Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 46056 «Тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит У» ТТР 03291669.012:2012», Горбик П.П., Абрамов М.В., Петрановська А.Л., Турелик М.П., Васильєва О.А., зареєстровано в державній службі інтелектуальної власності України 17.10.2012.
12. *Горобець О.Ю., Горобець П.П., Горбик І.В., Уварова С.В.* Функціональні біо- та наноматеріали медичного призначення: монографія. – Кондор, 2018.
13. *Waldron R.D.* Infrared spectra of ferrites // Phys. Rev. – 1955. – V. 99. – P. 1727–1735.
14. *Tang S., Kong L., Ou J.* Molecularly imprinted polymers (MIPs) for quercetin recognition // J. Mol. Recognit. – 2006. – V. 19. – P. 39–48.
15. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органичских соединений / Под ред. А.А. Мальцева. – Мир, 1965.

16. *Ляшенко Д.Ю.* β-Циклодекстринсодержащий полимерный материал: синтез и свойства // Поверхня. – 2014. – Т. 6(21). – С. 56–67.
17. *Wilson L.D., Mohameda M.H., Headley J.V.* Investigation of the sorption properties of β-cyclodextrin-based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – V. 357, N 1. – P. 215–222.

REFERENCES

1. Melnychenko T.I., Kadoshnikov V.M., Arkhipenko O.M., Nosenko T.I., Mashkina I.V., Odukalets L.A., Mikhalovsky S.V., Zabulonov Y.L. Nano-functionalized magnetic carbon composite for purification of man-made polluted waters. *MDP*I. 2025. **11**(4):77.
2. Malatji N., Mpupa A., Mizaikoff B., Nomngongo P.N. Magnetic beta cyclodextrin molecularly imprinted polymer for selective extraction of perfluorooctanoic acid from water Magnetic beta cyclodextrin molecularly imprinted polymer for selective extraction of perfluorooctanoic acid from water. *Science*. 2025. **28**(8): 113205.
3. Kumari P., Parashara S., Parashara H. β-cyclodextrin modified magnetite nanoparticles for efficient removal of eosin and phloxine dyes from aqueous solution. *Materials Today: Proceedings*. 2018. **5**(7): 15473.
4. Sinniah S., Mohamad S., Manan N.S.A. Magnetite nanoparticles coated with β-cyclodextrin functionalized-ionic liquid: Synthesis and its preliminary investigation as a new sensing material. *Appl. Surf. Sci.* 2015. **357**(A): 543.
5. Shi Y., Zhang Y., Cui Y., Shi J., Meng X., Zhang J., He H. Magnetite nanoparticles modified β-cyclodextrin. polymer coupled with $KMnO_4$ oxidation for adsorption and degradation of acetaminophen. *Carbohydr. Polym.* 2019. **222**: 114972.
6. Kuznowicz M., Jędrzak A., Rębiś T. Biomimetic magnetite/polydopamine/β-cyclodextrins nanocomposite for long-term glucose measurements. *Biochem. Eng. J.* 2021. **174**: 108127.
7. Sharaf M.G., Li S., Tonelli M., Unsworth L.D. Adsorption dynamics of uremic toxins to cyclodextrin-coated magnetic nano-adsorbents. *Carbohydr. Polym.* 2025. **347**: 122573.
8. Qin X., Chen S., Gu W., Zhu X. Speciation analysis of Mn(II)/Mn(VII) using Fe_3O_4@ionic liquid-β-cyclodextrin polymer magneticsolid phase extraction coupled with ICP-OES. *Talanta.* 2016. **161**: 325.
9. Zhang Y., Huang S., Mei B., Tian X., Jia L. Nan. Magnetite/β-cyclodextrin/fly ash composite as an effective and recyclable adsorbent for uranium(VI) capture from wastewater. *Chemosphere*. 2023. **331**: 138750.
10. Lyashenko D.Yu., Oranska O.I., Petranovska A.L., Gorbyk P.P. Polyfunctional material based on nanosized magnetite, β-cyclodextrin and polyurethane: synthesis, characterization, suitability for sorption. *Theor. Exp. Chem.* 2025. **61**(5):261.
11. Copyright registration certificate N. 46056 “Temporary technological regulations for the production of the substance “Magnetite U” TTR 03291669.012:2012”, Gorbyk P.P., Abramov M.V., Petranovska A.L., Turelyk M.P., Vasilyeva O.A., registered with the State Intellectual Property Service of Ukraine on 17.10.2012.
12. Horobets O.Yu., Horobets P.P., Horbyk I.V., Uvarova S.V. *Functional bio- and nanomaterials for medical purposes: monograph*. (Kondor, 2018).
13. Waldron R.D. Infrared spectra of ferrites. *Phys. Rev.* 955. **99:** 1727.
14. Tang S., Kong L., Ou J. Molecularly imprinted polymers (MIPs) for quercetin recognition. *J. Mol. Recognit.* 2006. **19**: 39.
15. Nakanysy K. *Infrared spectra and structure of organic compounds*. (Mir, 1965).
16. Lyashenko D.Yu. β-Cyclodextrin-containing polymeric material: synthesis and properties. *Surface*. 2014. **6(21)**: 56.
17. Wilson L.D., Mohameda M.H., Headley J.V. Investigation of the sorption properties of β-cyclodextrin-based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **357**(1): 215.

Надійшло 10.03.2026
Прийнято 01.08.2026
Опубліковано 25.08.2026