

Структура и свойства композитов гидроксиэтилцеллюлоза/бентонит/магнетит

О. В. Алексеева, А. Н. Родионова, Н. А. Багровская, А. В. Агафонов

Бентонит/магнетит был получен химическим соосаждением солей железа в порах бентонита. Проведена иммобилизация частиц магнетизированной глины в матрице гидроксиэтилцеллюлозы, получены полимерные пленочные материалы. Методами электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота исследованы морфология и текстурные свойства бентонит/магнетита. На основании данных по намагниченности сделан вывод о ферромагнитных свойствах образца. Структура бентонит/магнетита и органо-неорганических композитов была исследована методом дифракции рентгеновских лучей. Установлено увеличение межплоскостного расстояния в бентоните при введении бентонит/магнетита в полимер. Выявлено влияние концентрации гибридного наполнителя на механические свойства и биологическую активность полимерных пленок. Обнаружено, что при введении в гидроксиэтилцеллюлозу магнетизированной глины до 5 масс. % относительное удлинение при разрыве возрастает на 25 %. Показано, что композиты гидроксиэтилцеллюлоза/бентонит/магнетит обладают фунгистатичным действием по отношению к грибам рода *Candida albicans* и могут быть рекомендованы в качестве материалов медицинского назначения.

Ключевые слова: гидроксиэтилцеллюлоза, бентонит, магнетит, композит, биологическая активность.

Введение

В настоящее время значительное внимание исследователей уделяется проблеме создания многофункциональных композиционных материалов на основе природных полимеров, содержащих в качестве неорганических наполнителей наночастицы металлов. Полимеры, допированные этими наполнителями, существенно изменяют свои исходные характеристики, приобретая улучшенные физико-химические свойства, биологическую активность и могут найти практическое применение в качестве сорбентов, мембран, а также препаратов для адресной доставки лекарственных средств [1, 2].

Особый интерес в качестве наполнителей представляет использование оксидов металлов, таких как магнетит Fe_3O_4 , характеризующийся развитой удельной поверхностью, высокими по сравнению с другими оксидами железа магнитными характеристиками. Для получения наночастиц металлов используют методы термического разложения металлосодержащих соединений, химического соосаждения солей металлов [3 – 5]. Однако одной из проблем

синтеза магнитных частиц является агломерация, что может привести к неравномерному распределению наполнителя в полимерной матрице. Для стабилизации наночастиц магнетита в процессе синтеза могут быть использованы полимеры и неорганические соединения, в частности, монтмориллонитовые и бентонитовые породы глин [6]. В [7–9] полисахариды используются в качестве матриц для полимерных композитов с магнитным компонентом, в которых представлены данные по диэлектрическим, магнитным и сорбционным свойствам материалов. Проявление биологической активности у бентонита и магнетита дает основание полагать, что при модифицировании полисахаридов магнетизированной глиной будут получены композиты медицинского назначения. Следует отметить, что сведения о физико-механических свойствах и биологической активности композиционных материалов на основе биополимеров, модифицированных гибридными наполнителями алюмосиликат/магнетит, крайне ограничены.

Цель настоящей работы — получение полимерных композитов гидроксиэтилцеллюлоза/бентонит/

магнетит, исследование их структуры, механических свойств и биологической активности.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы для получения полимерного композита была выбрана гидроксипропилцеллюлоза (ГОЭЦ) с молекулярной массой 250000 (“Klucel”, США) $\{C_6H_7O_2(OH)_3 - x[(OCH_2CH_2)_yOH]_x\}_n$ — неионогенный водорастворимый эфир целлюлозы, обладающий хорошими пленкообразующими свойствами и способностью к биоразложению. Наполнитель — бентонит ($Si_{7,94}Al_{0,06}(Al_{2,88}Fe_{0,5}Mg_{0,62})O_{20}(OH)_4Na_{0,68}$ (“Sigma-Aldrich”, США), модифицированный магнетитом Fe_3O_4 .

Магнетизированная глина была получена методом химического соосаждения солей железа в порках бентонита. Высушенную и дегазированную глину диспергировали в растворе хлорида и сульфата железа (молярное соотношение ионов Fe^{3+}/Fe^{2+} в растворе 2:1) при интенсивном перемешивании и воздействии ультразвука для достижения максимальной адсорбции ионов железа глиной. Затем проводили осаждение частиц Fe_3O_4 добавлением в раствор аммиака [2, 10]. При этом магнетит осаждался на поверхности и в порах бентонита. Полученный композит бентонит/магнетит представлял собой порошок темно коричневого цвета.

Размер частиц магнетизированной глины определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц “Analysette 22” COMPACT с диапазоном измерения от 0,3 до 300 мкм.

Удельную поверхность порошка бентонит/магнетита измеряли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ (Брунауэра – Эммета – Тейлора) из изотерм адсорбции [11]. Общий объем пор композита, распределение пор по размерам определяли с применением модели БДХ (Баррета – Джойнера – Халенды).

Полученные образцы магнетизированной глины были проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе HITACHI TM-1000, оснащенный EDX детектором.

Намагниченность бентонит/магнетита измеряли при температуре 293 К на вибрационном магнитометре (ЦКПНО ВГУ, Воронеж).

Водные 2 %-е растворы ГОЭЦ и полимерные системы с бентонит/магнетитом готовили гравитационно с последующим перемешиванием на магнитной мешалке со скоростью 180 об/мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Кон-

центрацию алюмосиликатов варьировали от 0,5 до 10 масс. %. Пленки получали методом полива исходных и модифицированных растворов полимеров на тефлоновую подложку с последующим высушиванием образцов в вакууме 10^4 Па до полного удаления растворителя при 293 К. Толщина пленок составила 30 мкм.

Структуру порошка бентонит/магнетита, исходных и композиционных пленок ГОЭЦ исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов $2\theta = 2 - 40$ град. на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 0,154$ нм), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях. Размер кристаллитов определяли методом Шеррера [12].

ИК-спектры поверхности магнетизированной глины и полимерных композитов в виде таблеток с KBr регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с фурье-преобразованием в диапазоне волновых чисел 4000 – 500 cm^{-1} .

Механические свойства пленочных материалов определяли в режиме одноосного растяжения образцов в виде полос шириной 2 мм и длиной рабочей части 20 мм на разрывной машине UTS 10 “UTStestsysteme”, Германия. Растяжение образцов проводили со скоростью 20 мм/мин (100 % начальной длины образца/мин).

Фунгицидные свойства пленочных материалов изучали по отношению к спорам грибов *Candida albicans*, способных вызывать инфекционное поражение. В чашки Петри со средой Сабуро вносили 1,0 мл (1000 клеток) тест-культуры спор грибов, равномерно распределяли по всей поверхности чашки и подсушивали в термостате в течение 20 минут. На подсушенную среду с тест-культурой помещали исследуемые образцы, затем чашки Петри

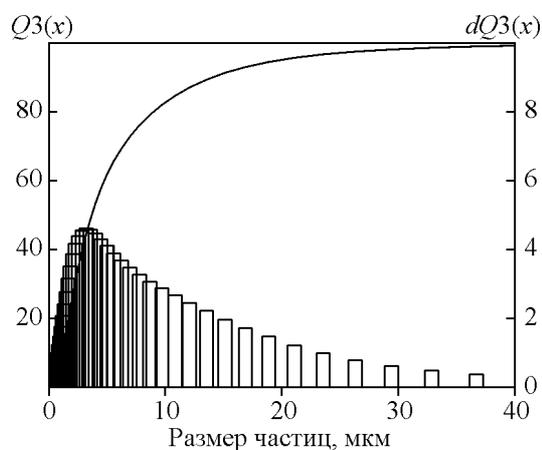


Рис. 1. Распределение частиц магнетизированного бентонита по размерам.

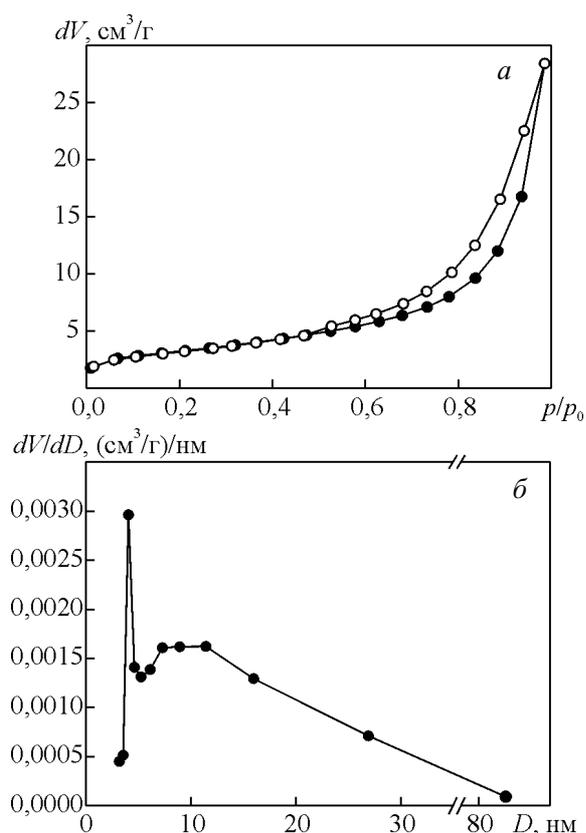


Рис. 2. *a* — изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота, *б* — дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам, для порошка бентонит/магнетита.

инкубировали 24 ч в термостате при 37 °С. Фунгистатичность образцов оценивали по степени угнетения роста микроорганизмов [13, 14].

Результаты и обсуждение

Результаты распределения частиц порошка бентонит/магнетита по размерам представлены на рис. 1. Магнетизированная глина, в основном, содержит микрочастицы с размерами от 1 до 25 мкм.

Сорбционные характеристики наполнителя бентонит/магнетита были получены по результатам адсорбции и десорбции паров азота при 77 К (рис. 2).

Изотерма адсорбции азота для магнетизированной глины (рис. 2*a*) относится к IV типу по классификации IUPAC, что характерно для твердых тел, имеющих мезопоры. Образующаяся петля гистерезиса согласно классификации Де-Бура относится к типу В [10]. В начальной части изотермы адсорбция ограничена образованием тонкого слоя на стенках пор. Относительное давление $p/p_0 = 0,45$ является основанием петли гистерезиса и соответствует началу

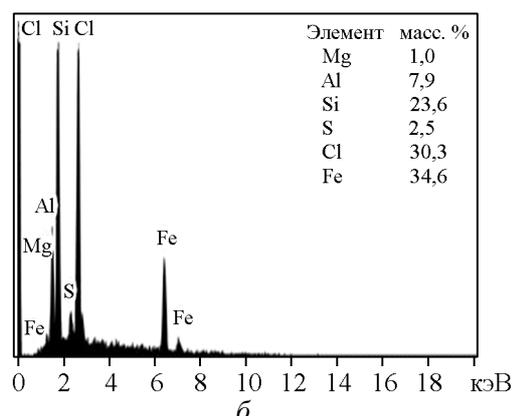
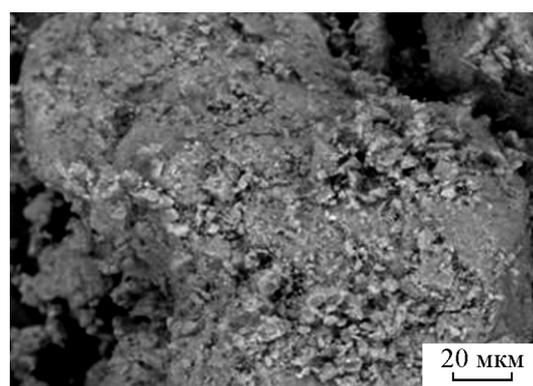


Рис. 3. Микрофотография (*a*) и энергодисперсионный спектр (*б*) магнетизированного бентонита.

капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. При p/p_0 близком к 1 наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, указывающий на наличие в образцах крупных пор. Кривая распределения пор по размерам представлена на рис. 2*б*. Для гибридного наполнителя бентонит/магнетит были получены следующие сорбционные характеристики: площадь удельной поверхности — $S_{уд} = 11,46 \text{ м}^2/\text{г}$, средний поперечный размер пор — $D_{пор} = 15,35 \text{ нм}$, наиболее вероятный размер пор — $D_{вер} = 4,033 \text{ нм}$, суммарный объем пор — $\Sigma V_{пор} = 0,044 \text{ см}^3/\text{г}$. В соответствие с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота исследуемый образец магнетизированного бентонита можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор.

На рис. 3*a* приведено изображение поверхности магнетизированной глины. Микрочастицы бентонита представляют собой агрегаты частиц различной морфологии с включениями магнетита. На основании данных энергодисперсионного анализа определено содержание химических элементов в бентонит/магнетите (рис. 3*б*). На рассмотренном участке магне-

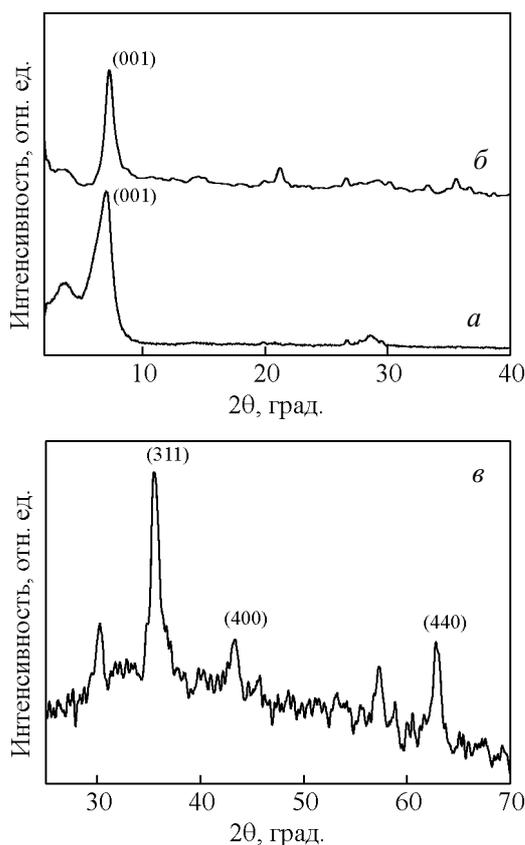


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: *a* – бентонит, *б* – бентонит/магнетит, *в* – магнетит.

тизированной глины железо содержится в количестве 34,6 % от общего состава композита.

Структура магнетизированного бентонита была изучена методом дифракции рентгеновских лучей. На рис. 4 приведены дифрактограммы порошков магнетита, бентонита и бентонит/магнетита. Индексами Миллера (220), (311), (400), (440) (рис. 4в) отмечены соответствующие дифракционные рефлексы магнетита Fe_3O_4 (JCPDS 19-629). Наиболее интенсивный дифракционный пик магнетита, отвечающий индексу (311), наблюдается при угле рассеяния $2\theta = 35,5^\circ$, что соответствует положению основной линии фазы Fe_3O_4 . Кристаллографические данные обнаруженных фаз находятся в хорошем соответствии с данными [6, 15]. Не исключается также наличие малых примесей других соединений железа, рефлексы которых не регистрируются.

Рентгенограмма слоистого силиката имеет четко выраженный рефлекс при $2\theta = 7^\circ$, отвечающий за базальное расстояние между слоями глины равное 1,26 нм. При модификации глины магнетитом наблюдается незначительное уменьшение межплоскостного расстояния и ширины рефлекса $d(001)$ от 1,26

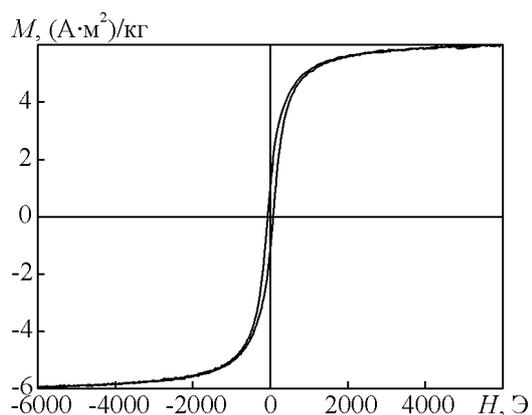


Рис. 5. Зависимость намагниченности бентонит/магнетита от величины магнитного поля при 293 К.

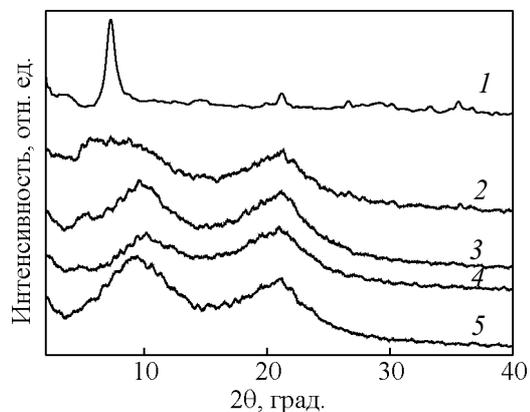


Рис. 6. Дифрактограммы бентонит/магнетита (1) и пленок ГОЭЦ с различным содержанием магнетизированной глины, масс. %: 2 – 10, 3 – 3, 4 – 1, 5 – 0.

до 1,21 нм. При этом размеры кристаллитов в композите увеличиваются почти в 2 раза от 5,7 до 10,8 нм, что указывает на встраивание наночастиц Fe_3O_4 в матрицу бентонита.

Для подтверждения магнитных свойств полученного композита намагниченность порошка была измерена на вибрационном магнитометре. Зависимость намагниченности бентонит/магнетита от напряженности магнитного поля имеет гистерезисный характер (рис. 5). С ростом напряженности магнитного поля наблюдается увеличение намагниченности и при $H = 2000$ Э происходит насыщение (намагниченность насыщения — $6 \text{ (A}\cdot\text{m}^2\text{)/кг}$, коэрцитивная сила — 70 Э), что может свидетельствовать о ферромагнитных свойствах образца [16 – 18].

Далее магнетизированная глина была иммобилизована в матрице гидроксиэтилцеллюлозы и получены полимерные пленочные материалы. Рентгенофазовый анализ позволяет получить информацию о

структурных изменениях, происходящих в материале в процессе формирования полимерных композитов. На рис. 6 приведены дифрактограммы пленок исходной и модифицированной ГОЭЦ. Рентгенограмма эфира целлюлозы имеет рефлексы в области углов $2\theta = 9 - 10^\circ$ и 20° , характерные для данного полимера. Отсутствие рефлекса ГОЭЦ при углах меньших 8° позволяет регистрировать структурные изменения магнетизированного алюмосиликата в композиционной пленке. Следует отметить, что введение наполнителя в матрицу ГОЭЦ приводит к смещению рефлекса алюмосиликата в область углов $2\theta \approx 5^\circ$ независимо от состава композита и увеличению межплоскостного расстояния до 1,85 нм для композита, содержащего 5 масс. % магнетизированного бентонита.

Информацию о характере взаимодействия эфира целлюлозы с компонентами гибридного наполнителя в процессе модификации можно получить при анализе ИК-спектров магнетизированной глины, исходных и модифицированных пленок ГОЭЦ. На рис. 7 в качестве примера приведены спектры порошка бентонит/магнетита, пленок исходной ГОЭЦ и композита, содержащего 10 масс. % наполнителя. В ИК-спектре магнетизированной глины в области $3700 - 2800 \text{ см}^{-1}$ наблюдается наложение полос, характеризующих колебания силанольных групп Si – OH бентонита и гидроксильных OH-групп магнетита, с образованием водородных связей между кислородсодержащими группами [19]. Полоса при 1630 см^{-1} относится к деформационным колебаниям адсорбированных молекул H_2O . Интенсивная широкая полоса с максимумом при 1040 см^{-1} соответствует валентным колебаниям Si – O – Si тетраэдров кремнекислородного каркаса. В области $700 - 450 \text{ см}^{-1}$ проявляются колебания колец Si – O – Si и решеточные колебания связи Fe – O в тетраэдрах SiO_4 и Fe_3O_4 .

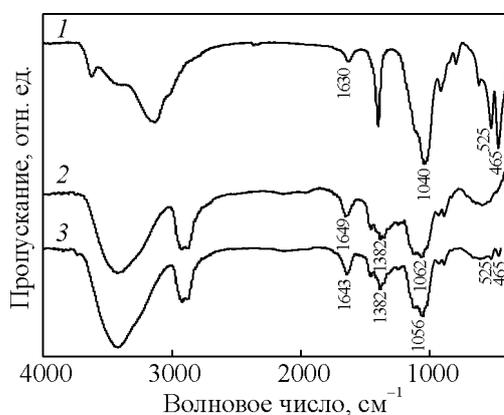


Рис. 7. ИК-спектры: 1 – бентонит/магнетита, 2 – пленки ГОЭЦ, 3 – композита ГОЭЦ/бентонит/магнетит.

В ИК-спектре исходной пленки ГОЭЦ (рис. 7, спектр 2) наблюдаются полосы валентных колебаний O – H групп, включенных в водородные связи ($3700 - 3000 \text{ см}^{-1}$), и групп CH_2 и CH ($3000 - 2750 \text{ см}^{-1}$). В состав широкой полосы в области $1500 - 1250 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1382 см^{-1} входят деформационные плоскостные колебания связей C – H и O – H. Валентные колебания C – OH, C – C проявляются широкой полосой в интервале $1200 - 950 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1062 см^{-1} . Полоса поглощения при 1649 см^{-1} относится к кристаллизационной воде [20].

В ИК-спектре композита, содержащего 10 масс. % магнетизированной глины, (рис. 7, спектр 3) по сравнению со спектром ГОЭЦ происходят существенные изменения. В спектре композита полоса поглощения кристаллизационной воды смещается на 6 см^{-1} в низкочастотную область. Наблюдается изменение контура полосы в области $1500 - 1250 \text{ см}^{-1}$ и bathochromное смещение на 6 см^{-1} положения максимума полосы $1200 - 950 \text{ см}^{-1}$. В области $550 - 400 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы поглощения гибридного наполнителя. Совокупность таких изменений в спектре модифицированной ГОЭЦ, по-видимому, обусловлена образованием водородных связей кислородсодержащих групп полимера с силанольными Si – OH и гидроксильными -OH группами бентонит/магнетита.

Данные исследования механических свойств исходных и модифицированных пленок ГОЭЦ приведены в табл. 1

Таблица 1

Прочностные характеристики композитов ГОЭЦ/бентонит/магнетит

Содержание наполнителя, масс. %	Предел прочности, σ , МПа	Относительное удлинение, ϵ , %
0	127	6,5
0,5	129	6,7
1	133	7,9
5	135	8,2
10	131	7,7

Обнаружено, что при введении в эфир целлюлозы магнетизированной глины от 0,1 до 5 масс. % происходит незначительное увеличение прочности пленок. При этом относительное удлинение при разрыве ϵ возрастает примерно на 25 %. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя в полимерной матрице (более 5 масс.%) приводит к снижению прочностных характеристик, при этом пленки становятся более хрупкими, что, возможно, связано с агрегированием частиц наполнителя в формочном растворе [21]. Данный факт подтверждается микроскопическими исследованиями композитов с

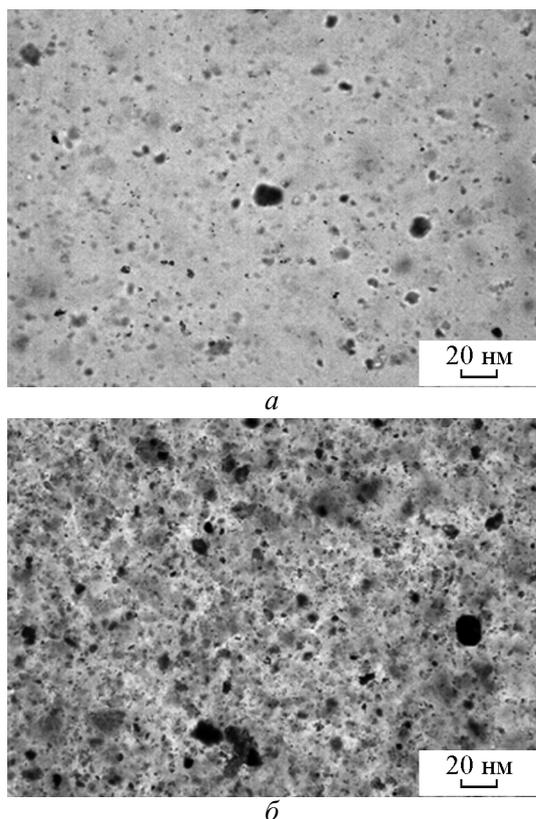


Рис. 8. Микрофотографии композиционных пленок ГОЭЦ, содержащих магнетизированную глину, масс. %: а – 0,5, б – 10.

различным содержанием бентонит/магнетита (микроскоп DMBA 310, Motic) (рис. 8).

В результате испытаний исходных и модифицированных эфиоцеллюлозных материалов на фунгицидные свойства на плотной питательной среде установлено, что пленка ГОЭЦ не подавляет рост тест-культуры *Candida albicans* в то время как пленочные материалы, содержащие 3 и 5 масс. % магнетизированной глины, угнетают рост тест-культуры. Следует отметить, что данные микробиологических исследований полимерных композитов на плотной питательной среде хорошо согласуются с результатами оценки биоактивности в жидкой питательной среде с последующим высевом на плотные питательные среды. При этом происходит уменьшение числа колоний тест-культуры микроорганизмов *Candida albicans* после высева на жидкую питательную среду от более 1000 КОЕ в контрольном образце до 20 – 10 КОЕ в случае композиционных пленок ГОЭЦ. Вероятно, фунгицидное действие полимерных композитов, содержащих 3 и 5 масс. % магнетизированной глины при внесении их в питательную среду связано с образо-

ванием активных кислородсодержащих радикалов (HO^\bullet ; O_2^\bullet), окисляющих молекулы белков, нуклеиновых кислот и липидов клетки микроорганизма, что может привести к ее гибели [22, 23].

Выводы

Впервые получены гибридные пленочные материалы на основе гидроксиэтилцеллюлозы и бентонит/магнетита с улучшенными механическими свойствами.

Установлено, что композиционные органо-неорганические композиты проявляют фунгистатические свойства по отношению к грибам рода *Candida albicans*.

Исследования по определению размера частиц и структурно-сорбционных характеристик порошка бентонит/магнетит были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

Литература

1. Комарова Г.А., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Магнитные альгинатные гранулы для адресной доставки функциональных гидрофобных веществ. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2012, т. 54, № 12, с. 1737 – 1742.
2. Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С. Структура и свойства магнитных композиционных сорбентов на основе сверхшитых полистиролов. Физическая химия, 2013, т. 87, № 10, с. 1721 – 1727.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии, 2005, т. 74, № 6, с. 539 – 574.
4. Maity D., Kale S.N., Kaul-Ghanekar R., Xue J.-M., Ding J. Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol). Journal of Magnetism and magnetic Materials, 2009, no. 321, p. 3093 – 3098.
5. Awwad A.M., Salem N.D. A Green and Facile Approach for synthesis of magnetite nanoparticles. Nanoscience and Nanotechnology, 2012, v. 2, no. 6, p. 208 – 213.
6. Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuan A., Zhu J., Chen T.H. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 2009, no. 166, p. 821 – 829.
7. Marins J.A., Soares B.G., Barud H.S., Ribeiro S.J.L. Flexible magnetic membranes based on bacterial cellulose and its evaluation as electromagnetic interference shielding material. Materials Science and Engineering C, 2013, no. 33, p. 3994 – 4001.

8. Dodi G., Hritcu D., Lisa G., Popa M.I. Core-shell magnetic chitosan particles functionalized by grafting: Synthesis and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 2012, no. 203, p. 130 – 141.
9. Cho D.-W., Jeon B.-H., Chon C.-M., Kim Y., Schwartz F.W., Lee E.-S., Song H. A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). *Chemical Engineering Journal*, 2012, no. 200 – 202, p. 654 – 662.
10. Богачев Ю.В., Гареев К.Г., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А., Наумова А.Н. Исследование суспензии наночастиц магнетита методами фотометрии и ЯМР-релаксометрии. *Физика твердого тела*, 2013, т. 55, № 12, с. 2313 – 2317.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 306 с.
12. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: ГИТТЛ, 1952, 588 с.
13. Пяткин К.Д. Микробиология. М.: Медицина, 1971, 352 с.
14. Поздеев О.К. Медицинская микробиология. Под ред. В.И. Покровского. М.: ГЭОТАР МЕД, 2001, 765 с.
15. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961, 863 с.
16. Петрова О.С., Чеканова А.Е., Гудилин Е.А., Зайцев Д.Д., Муравьева Г.П., Максимов Ю.В., Третьяков Ю.Д. Синтез и характеристика мезопористых наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”*, 2007, т. 45, № 1, с. 70 – 73.
17. Davaran S., Alimirzalu S., Nejati-Koshki K., Nasrabadi H.T., Akbarzadeh A., Khandaghi A.A., Abbasian M., Alimohammadi S. Physicochemical characteristics of Fe_3O_4 magnetic nanocomposites based on poly(N-isopropylacrylamide) for anti-cancer drug delivery. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2014, v. 15, no. 1, p. 49 – 54.
18. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Агакишиева П.Б., Гаджиева Ф.В. Влияние микроструктуры на магнитные свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПЭ+ Fe_3O_4 . *Пластические массы*, 2008, № 10, с. 14 – 16.
19. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х. Синтез, структура и свойства гибридных нанокомпозитов на основе мономерного и полимерного метакрилата гуанидина и слоистых алюмосиликатов. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 2009, т. 51, № 9, с. 1723 – 1728.
20. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. Т. 1. М.: Мир, 1974, 504 с.
21. Бочек А.М., Забивалова Н.М., Юдин В.Е., Гофман И.В., Лаврентьев В.К., Волчек Б.З., Власова Е.Н., Абалов И.В., Брусиловская Н.Г., Оссовская И.И. Свойства водных растворов карбоксиметилцеллюлозы с добавками наночастиц и композиционных пленок на их основе. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2011, т. 53, № 12, с. 2085 – 2093.
22. Diezmann S. Oxidative stress response and adaptation to H_2O_2 in the model eukaryote *Saccharomyces cerevisiae* and its human pathogenic relatives *Candida albicans* and *Candida glabrata*. *Fungal Biology Reviews*, 2014, v. 28, no. 4, p. 126 – 136.
23. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Филимонов В.Д. Взаимодействие магнитных наночастиц и молекул ДНК: создание наногибридных структур и их использование. *Успехи химии*, 2014, т. 83, № 4, с. 299 – 322.

References

1. Komarova G.A., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. Magnetic alginate beads for the targeted delivery of functional hydrophobic compounds. *Polymer Science Series A*, 2012, vol. 54, no. 12, pp. 955 – 959.
2. Pastukhov A.V., Davankov V.A., Lubentsova K.I., Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Structure and properties of magnetic composite sorbents based on hypercrosslinked polystyrenes. *Rus.J. of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, no.10, pp. 1702 – 1708.
3. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 6, pp. 489 – 520.
4. Maity D., Kale S.N., Kaul-Ghanekar R., Xue J-M, Ding J. Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol). *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, 2009, no. 321. pp. 3093 – 3098.
5. Awwad A.M., Salem N.D. A Green and Facile Approach for synthesis of magnetite nanoparticles. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 2, no. 6, pp. 208 – 213.
6. Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuan A., Zhu J., Chen T.H. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, no. 166, pp. 821 – 829.
7. Marins J.A., Soares B.G., Barud H.S., Ribeiro S.J.L. Flexible magnetic membranes based on bacterial cellulose and its evaluation as electromagnetic interference shielding material. *Materials Science and Engineering C*, 2013, no. 33, pp. 3994 – 4001.
8. Dodi G., Hritcu D., Lisa G., Popa M.I. Core-shell magnetic chitosan particles functionalized by grafting: Synthesis and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 2012, no. 203, pp. 130 – 141.
9. Cho D.-W., Jeon B.-H., Chon C.-M., Kim Y., Schwartz F.W., Lee E.-S., Song H. A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). *Chemical Engineering Journal*, 2012, no. 200 – 202, pp. 654 – 662.
10. Bogachev Yu.V., Gareev K.G., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A., Naumova A.N. Study of magnetite nanoparticle suspensions by photometry and NMR relaxometry. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 12, pp. 2431 – 2435.
11. Greg S., Sing K. Adsorption, Surface Area, Porosity: 2nd ed. Academic Press, 1982, 303 p.
12. Kitaigorodsky A.I. *Rentgenostrukturny analiz melkokristallicheskih i amorfnykh tel* [X-ray analysis of finely crystalline and amorphous solids. Moscow, GITTL Publ., 1952, 588 p.

13. Pyatkin K.D. *Mikrobiologiya* [Microbiology]. Moscow, Medicine Publ., 1971, 352 p.
14. Pozdeev O.K. *Meditsinskaya mikrobiologiya* [Medical microbiology]. Ed. Pokrovsky V.I. Moscow, GEOTAR MED Publ., 2001, 765 p.
15. Mirkin L.I. *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov* [Handbook on X ray structure analysis of polycrystals]. Moscow, GIFML Publ., 1961, 863 p.
16. Petrova O.S., Chekanova A.E., Goodilin E.A., Zaitsev D.D., Muravieva G.P., Maksimov Yu.V., Tretyakov Yu.D. Synthesis and characterization of mesoporous nanoparticles $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2007, vol. 45, no. 1, pp. 70 – 73.
17. Davaran S., Alimirzalu S., Nejati-Koshki K., Nasrabadi H.T., Akbarzaden A., Khandaghi A.A., Abbasian M., Alimohammadi S. Physicochemical characteristics of Fe_3O_4 magnetic nanocomposites based on poly(N-isopropylacrylamide) for anti-cancer drug delivery. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2014, vol. 15, no. 1, pp. 49 – 54.
18. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Agakishieva P.B., Gadzhieva F.V. Effect of microstructure on the magnetic properties of polymer-based nanocomposites $\text{PE}+\text{Fe}_3\text{O}_4$. *Plasticheskiye massy — International Polymer Science and Technology*, 2008, no. 10, pp. 14 – 16.
19. Khashirova S.Yu., Musaev Yu.I., Mikitaev A.K., Malkanduev Yu.A., Ligidov M. Kh. Hybrid nanocomposites based on guanidine methacrylate monomer and polymer and layered aluminosilicates: Synthesis, structure and properties. *Polymer Science Series B*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 377 – 382.
20. Bikales N., Segal L. *Tsellyuloza i eye proizvodnyye* [Cellulose and cellulose derivatives]. Vol. 1, Moscow, Mir Publ., 1974, 504 p.
21. Bochek A.M., Zabivalova N.M., Yudin V.E., Gofman I.V., Lavrent'ev V.K., Volchek B.Z., Vlasova E.N., Abalov I.V., Brusilovskaya N.G., Osovskaya I.I. Properties of carboxymethyl cellulose aqueous solutions with nanoparticle additives and the related composite films. *Polymer Science Series A*, 2011, vol. 53, no. 12, pp. 1167 – 1174.
22. Diezmann S. Oxidative stress response and adaptation to H_2O_2 in the model eukaryote *Saccharomyces cerevisiae* and its human pathogenic relatives *Candida albicans* and *Candida glabrata*. *Fungal Biology Reviews*, 2014, vol. 28, no. 4, pp. 126 – 136.
23. Pershina A.G., Sazonov A.E., Filimonov V.D. Magnetic nanoparticles — DNA interactions: Design and applications of nanobiohybrid systems. *Russian Chemical Reviews*. 2014, vol. 83, no.4, pp. 299 – 322.
3. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 6, pp. 489 – 520.
4. Maity D., Kale S.N., Kaul-Ghanekar R., Xue J-M, Ding J. Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol). *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, 2009, no. 321. pp. 3093 – 3098.
5. Awwad A.M., Salem N.D. A Green and Facile Approach for synthesis of magnetite nanoparticles. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 2, no. 6, pp. 208 – 213.
6. Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuan A., Zhu J., Chen T.H. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, no. 166, pp. 821 – 829.
7. Marins J.A., Soares B.G., Barud H.S., Ribeiro S.J.L. Flexible magnetic membranes based on bacterial cellulose and its evaluation as electromagnetic interference shielding material. *Materials Science and Engineering C*, 2013, no. 33, pp. 3994 – 4001.
8. Dodi G., Hritcu D., Lisa G., Popa M.I. Core-shell magnetic chitosan particles functionalized by grafting: Synthesis and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 2012, no. 203, pp. 130 – 141.
9. Cho D-W., Jeon B-H., Chon C-M., Kim Y., Schwartz F.W., Lee E-S., Song H. A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). *Chemical Engineering Journal*, 2012, no. 200 – 202, pp. 654 – 662.
10. Bogachev Yu.V., Gareev K.G., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A., Naumova A.N. Study of magnetite nanoparticle suspensions by photometry and NMR relaxometry. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 12, pp. 2431 – 2435.
11. Greg S., Sing K. Adsorption, Surface Area, Porosity: 2nd ed. Academic Press, 1982, 303 p.
12. Kitaigorodsky A.I. *Rentgenostrukturny analiz melkokristallicheskih i amorfnykh tel* [X-ray analysis of finely crystalline and amorphous solids]. Moscow, GITTL Publ., 1952, 588 p.
13. Pyatkin K.D. *Mikrobiologiya* [Microbiology]. Moscow, Medicine Publ., 1971, 352 p.
14. Pozdeev O.K. *Meditsinskaya mikrobiologiya* [Medical microbiology]. Ed. Pokrovsky V.I. Moscow, GEOTAR MED Publ., 2001, 765 p.
15. Mirkin L.I. *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov* [Handbook on X-ray structure analysis of polycrystals]. Moscow, GIFML Publ., 1961, 863 p.
16. Petrova O.S., Chekanova A.E., Goodilin E.A., Zaitsev D.D., Muravieva G.P., Maksimov Yu.V., Tretyakov Yu.D. Synthesis and characterization of mesoporous nanoparticles $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2007, vol. 45, no. 1, pp. 70 – 73.

References

1. Komarova G.A., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. Magnetic alginate beads for the targeted delivery of functional hydrophobic compounds. *Polymer Science Series A*, 2012, vol. 54, no. 12, pp. 955 – 959.
2. Pastukhov A.V., Davankov V.A., Lubentsova K.I., Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Structure and properties

17. Davaran S., Alimirzalu S., Nejati-Koshki K., Nasrabadi H.T., Akbarzaden A., Khandaghi A.A., Abbasian M., Alimohammadi S. Physicochemical characteristics of Fe₃O₄ magnetic nanocomposites based on poly(N-isopropylacrylamide) for anti-cancer drug delivery. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2014, vol. 15, no. 1, pp. 49 – 54.
18. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Agakishieva P.B., Gadzhieva F.V. Effect of microstructure on the magnetic properties of polymer-based nanocomposites PE+Fe₃O₄. *Plasticheskiye massy — International Polymer Science and Technology*, 2008, no. 10, pp. 14-16.
19. Khashirova S.Yu., Musaev Yu.I., Mikitaev A.K., Malkanduev Yu.A., Ligidov M. Kh. Hybrid nanocomposites based on guanidine methacrylate monomer and polymer and layered aluminosilicates: Synthesis, structure and properties. *Polymer Science Series B*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 377 – 382.
20. Bikales N., Segal L. *Tsellyuloza i ee proizvodnye* [Cellulose and cellulose derivatives]. Vol. 1, Moscow, Mir Publ., 1974, 504 p.
21. Bochek A.M., Zabivalova N.M., Yudin V.E., Gofman I.V., Lavrent'ev V.K., Volchek B.Z., Vlasova E.N., Abalov I.V., Brusilovskaya N.G., Osovskaya I.I. Properties of carboxymethyl cellulose aqueous solutions with nanoparticle additives and the related composite films. *Polymer Science Series A*, 2011, vol. 53, no. 12, pp. 1167 – 1174.
22. Diezmann S. Oxidative stress response and adaptation to H₂O₂ in the model eukaryote *Saccharomyces cerevisiae* and its human pathogenic relatives *Candida albicans* and *Candida glabrata*. *Fungal Biology Reviews*, 2014, vol. 28, no. 4, pp. 126 – 136.
23. Pershina A.G., Sazonov A.E., Filimonov V.D. Magnetic nanoparticles — DNA interactions: Design and applications of nanobiohybrid systems. *Russian Chemical Reviews*. 2014, vol. 83, no.4, pp. 299 – 322.

Статья поступила в редакцию 17.09.2015 г.

Алексеева Ольга Владимировна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук (153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии полимеров. E-mail: ova@isc-ras.ru.

Родионова Анна Николаевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук (153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1), младший научный сотрудник, специалист в области физической химии полимеров. E-mail: anna.rodionova77@mail.ru

Багровская Надежда Алексеевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук (153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии полимеров.

Агафонов Александр Викторович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук (153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1), доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, специалист в области неорганической химии, синтеза и исследования свойств наночастиц и наноматериалов. E-mail: ava@isc-ras.ru

Structure and properties of hydroxyethyl cellulose/bentonite/magnetite composites

O. V. Alekseeva, A. N. Rodionova, N. A. Bagrovskaya, A. V. Agafonov

Bentonite/magnetite powder was produced by chemical co-precipitation of iron salts in the pores of clay. Immobilization of magnetized particles in the clay matrix of hydroxyethyl cellulose was performed and polymer film materials were obtained. Morphology and textural properties of bentonite/magnetite were examined by electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption-desorption. On base of data on the magnetization it was concluded about ferromagnetic properties of the sample. Structure bentonite/magnetite and organic-inorganic composites was investigated by X-ray diffraction. The increase in the interplanar distances was found in bentonite due to introduction of bentonite/magnetite in polymer. The effect of the concentration of the hybrid filler on mechanical properties and the biological activity of the polymer films was found. It is discovered that elongation at break is increased by 25 % when magnetized clay (up to 5 wt. %) is inserted into hydroxyethylcellulose. It was shown that hydroxyethyl cellulose/bentonite/magnetite composites are possessed fungistatic action against *Candida albicans* and can be recommended as medical supplies.

Key words: hydroxyethyl cellulose, bentonite, magnetite, composite; fungistatic activity.

***Alekseeva Olga** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Science (153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya 1), senior research worker, specialist in the field of physical chemistry of polymers. E-mail: ova@isc-ras.ru.*

***Rodionova Anna** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Science (153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya 1), research worker, specialist in the field of physical chemistry of polymers. E-mail: anna.rodionova77@mail.ru*

***Bagrovskaya Nadezhda** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Science (153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya 1), senior research worker, specialist in the field of physical chemistry of polymers.*

***Agafonov Alexandr** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Science (153045 Russia, Ivanovo, Akademicheskaya 1), professor, specialist in the field of inorganic chemistry and nanomaterials. E-mail: ava@isc-ras.ru.*