

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи

Михневич Екатерина Андреевна

**ФЕРРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА: СИНТЕЗ, МЕЖФАЗНОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, МАГНИТОДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Сафронов Александр
Петрович

Екатеринбург – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Структура и свойства феррогелей, общие определения термина «гель»	13
1.2 Феррогели как разновидность магнитных эластомеров	17
1.2.1 Свойства феррогелей, обусловленные строением полимерной матрицы. Набухание феррогелей	21
1.2.2 Свойства феррогелей, обусловленные магнитной подсистемой. Магнитодеформирование феррогелей.	26
1.3 Биомедицинские аспекты использования феррогелей	31
1.4 Постановка задачи исследования.....	34
Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Объекты исследования.....	37
2.1.1 Магнитные материалы – наполнители феррогелей.....	37
2.1.2 Синтез гидрогелей и феррогелей на основе полиакриламида.....	42
2.1.3 Приготовление магнитонаполненных композитов на основе ПАА	46
2.2 Методы исследования	47
2.2.1 Определение равновесной степени набухания феррогелей	47
2.2.2 Измерение модуля упругости феррогелей	47
2.2.3 Магнитные измерения	49
2.2.4 Калориметрические измерения энтальпии растворения магнитонаполненных композитов	50
2.2.5 Электронная микроскопия	51
2.2.6 Рентгенофазовый анализ.....	51
2.2.7 Измерение удельной поверхности	52
2.2.8 Метод динамического механического анализа.....	52
2.2.9 Динамическое рассеяние света.....	54
2.2.10 Электрофоретическое рассеяние света.....	54
ГЛАВА 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФЕРРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА.....	55
3.1 Диспергирование, стабилизация, устойчивость суспензий наночастиц оксида железа	56
3.2 Проблема устойчивости суспензий наночастиц металлического железа.....	62

3.3 Использование полимерных загустителей для стабилизации водных суспензий магнитных частиц.....	69
3.4 Основные результаты главы 3.....	77
ГЛАВА 4 ТЕРМОДИНАМИКА ГИДРАТАЦИИ И МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФЕРРОГЕЛЯХ	79
4.1 Термодинамика гидратации ПАА.....	79
4.2 Термодинамика адгезионного взаимодействия ПАА с магнитными наночастицами	88
4.3 Влияние МНЧ на степень набухания гелей ПАА	97
4.4 Сжатие феррогелей при изменении качества растворителя	101
4.5 Основные результаты главы 4	106
ГЛАВА 5 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГЕЛЕЙ	108
5.1 Модуль упругости феррогелей.....	108
5.2 Исследование магнитострикции (магнитодеформации) феррогелей	118
5.3 Основные результаты главы 5.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
БЛАГОДАРНОСТИ	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время развитие биоинженерии, медицины и биотехнологии сформировало потребность в активных материалах, совместимых с биологическими тканями, близких к ним по своим механическим свойствам и способных к управляемому отклику на внешнее воздействие различной природы. Этим требованиям отвечают полимерные гидрогели, которые представляют собой редкосшитую полимерную сетку, набухшую в растворителе (воде). Гидрогели биосовместимы и способны к значительному изменению своего объема и упругих свойств под действием таких контролируемых внутренних параметров системы, как молекулярный, ионный, кислотный состав, температура. Существенным расширением возможностей активных материалов на основе гидрогелей является обеспечение управления их свойствами удаленным действием внешних факторов, в частности, действием магнитного поля. Для обеспечения магнитоуправляемости в полимерную сетку гидрогелей вводят магнитные частицы различной природы. Получаемый в результате композиционный материал – феррогель, сочетает в себе свойства эластичной полимерной матрицы и чувствительности к магнитному полю, что существенно расширяет области его применения. Интерес к феррогелям обусловлен широкими возможностями их практического использования в качестве сенсорных систем, актуаторов, систем адресной доставки лекарственных веществ, активных матриц для культивирования клеток и тканей. Функциональные физико-химические свойства феррогелей, используемые в приложениях существенным образом зависят от переменных состава и внешних параметров. Установление данной взаимосвязи, основанной на фундаментальных термодинамических и структурных свойствах феррогелей, представляет собой актуальную научную задачу физической химии многокомпонентных полимерных систем.

Данная работа посвящена исследованию физико-химических закономерностей синтеза, изучению термодинамических и магнитомеханических свойств феррогелей на основе полиакриламида, который широко используется в качестве полимерной матрицы в активных биосовместимых материалах для биоинженерии, медицины и биотехнологии.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90229 (Аспиранты).

Степень разработанности темы исследования

Анализ литературных данных показывает, что были изучены: магнитные, магнитоупругие и упругие свойства феррогелей, влияние неоднородного магнитного поля на основе гели поливинилового спирта наполненного частицами магнетита. [1, 2, 3] Изучено влияния магнитных наночастиц магнетита на механические свойства (влияние магнитного поля на модуль упругость), набухание химически сшитых гелей поли (N-изопропилакриламида) (сокращенно NIPA) при различных концентрациях частиц наполнителя и плотности сшивки. Исследовали коллапс сетки геля при повышении температуры, влияние поведения однородного магнитного поля. [4, 5, 6] Изучен упругий отклик ФГ поли (диметилсилоксановых) гелей (ПДМС) со случайным распределением частиц TiO_2 от внешнего электрического поля. [7, 8] Гели на основе акриламида (AA) с добавлением цитрата натрия (Na_3Cit) наполненных магнетитом были получены в воде одновременным осаждением FeCl_2 и FeCl_3 в щелочном растворе. Изучено набухание и ее зависимость концентрации цитрата натрия, механическая эластичность геля. [9,10] Однако не было исследовано гелей на основе акриламида одной химической природы, не изучено межмолекулярных межфазных взаимодействий. Исследование акриламидных гелей на синтез, механический свойства, влияние постоянного магнитного поля, наполненных маггемитом, железом, ферритом стронция, никелем и никелем покрытым углеродной оболочкой так же не изучалось.

Цели и задачи исследования

Как следует из представленных выше литературных данных в последние годы в физической химии высокомолекулярных соединений особое внимание уделяется созданию «умных» материалов, состоящих из полимерной матрицы наполненной магнитными порошками различной химической природы. Создание таких материалов, сочетающих в себе эластичность с чувствительностью к магнитному полю, представляет большой интерес для практики и является актуальным направлением в области материаловедения. Данные материалы относят к магнитными эластомерами или ферроэластам. Их успешно используются в качестве постоянных магнитов, магнитопроводов, соединительных и фиксирующих элементов во многих областях техники [11].

Среди магнитных эластомеров наименее жесткими и наиболее деформируемыми являются феррогели. Они состоят из мягких наполненных жидкостью редко сшитых полимерных матриц с внедренными в них магнитными частицами [12, 13, 14]. Феррогели или магнитонаполненные гидрогели ввиду наличия растворителя в полимерной матрице (90% и более от общей массы) значительно мягче других ферроэластов и могут быть синтезированы из биосовместимых компонентов, поэтому основной сферой применения

магнитных гелей является биоинженерия, медицина и биотехнология [15, 16, 17]. Феррогели способны изменять свой объем, форму и упругие свойства под действием внешних факторов. Такими факторами могут как внутренние параметры системы: качество растворителя, ионный, кислотный состав, температура, так и воздействие внешнего магнитного поля. Феррогели являются перспективными и актуальными smart materials для использования в сенсорных устройствах, актуаторах, системах доставки лекарств и активных матрицах – скаффолдов для культивирования клеток и тканей.

Имеющиеся в литературе работы по синтезу и изучению свойств магнитных гелей достаточно разнородны [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20, 21, 22]. В основном, наиболее плодотворно в этом направлении работала группа Zrinyi, Fillipsei (Венгрия) [1-11,18,19] и группа Perchinski, Galicia (Франция) [20-22]. Тематика представленных в литературе исследований, в основном, касается характера распределения магнитных частиц в структуре феррогелей и их механического отклика на внешнее магнитное поле. Опубликованные данные по свойствам изученных систем зачастую сложно соотносить между собой, поскольку эти системы различаются по химической природе, степени сетчатости и составу. Во многих случаях исследуются только выборочные свойства феррогелей, что не позволяет представить общую физико-химическую картину взаимосвязи их структуры и свойств. Так, физико-химическим аспектам синтеза феррогелей и обеспечения однородности распределения в их объеме частиц разной природы и размеров уделяется недостаточно внимания. Практически полностью отсутствуют данные о термодинамических особенностях взаимодействия между компонентами феррогелей и их влиянии на магнитомеханические свойства, в то время как именно характер данных взаимодействий в конечном итоге и определяет практически важные свойства феррогелей, такие как изменение объема и формы в магнитном поле.

В этой связи в рамках данной работы была поставлена цель возможно более подробного и комплексного рассмотрения феррогелей одной химической природы в рамках широкого круга физико-химических аспектов, начиная с синтеза, включая вопросы межмолекулярных и межфазных взаимодействий и завершая магнитомеханическими свойствами. В качестве полимерной матрицы был взят полиакриламид – широко используемый биосовместимый синтетический полимер. В качестве магнитного наполнителя были взяты частицы оксида железа разной природы, частицы металлического железа и никеля.

В рамках поставленной цели решались следующие конкретные задачи:

- Исследование условий синтеза феррогелей на основе полиакриламида с внедренными магнитными частицами различной дисперсности, изучение физико-химических

закономерностей стабилизации и устойчивости суспензий исследуемых магнитных частиц, применяемых в синтезе феррогелей.

- Синтез феррогелей разной степенью содержания магнитных частиц и с разной степенью химической сшивки, а также феррогелей с физической и комбинированной сеткой на основании установленных закономерностей стабилизации магнитных суспензий, обеспечивающих разнообразие их состава и свойств.
- Термодинамическое исследование молекулярных и межфазных взаимодействия полиакриламидной матрицы с водой и магнитными наполнителями: FeOx, Fe₃O₄, Fe, SrFe₁₂O₁₉, Ni и Ni@C.
- Исследование влияния магнитных наночастиц на степень набухания феррогелей, на объемный эффект сжатия и набухания феррогелей на основе полиакриламида при изменении качества растворителя.
- Изучение упругих свойств феррогелей в зависимости от степени наполнения магнитными наполнителями в том числе под действием постоянного однородного магнитного поля.
- Установление закономерностей влияния постоянного однородного магнитного поля на деформацию феррогелей в зависимости от природы полимерной сетки геля.

Научная новизна

Впервые проведен систематический комплексный анализ физико-химических закономерностей синтеза, термодинамики молекулярных и межфазных взаимодействий и магнито-механических свойств феррогелей на основе полиакриламида, наполненного магнитными частицами Fe, Fe₃O₄, FeOx, SrFe₁₂O₁₉, Ni и Ni@C. В результате были установлены следующие новые физико-химические закономерности:

На основании модифицированной теории ДЛФО рассмотрены вопросы стабилизации водных суспензий однодоменных наночастиц металлического железа и показано, что магнитные силы притяжения доминируют над другими типами взаимодействия, типичными для коллоидных растворов, что делает необходимым использование полимерных стерических стабилизаторов при синтезе феррогелей.

На основании термодинамических измерений степени и энтальпии набухания гелей полиакриламида в смесях вода/диметилсульфоксид установлено, что при взаимодействии звеньев с водой звенья ПАА являются донорами электронов, а молекулы воды – акцепторами.

Установлено, что степень набухания сетки ПАА в феррогелях уменьшается пропорционально абсолютным значениями энтальпии адгезии к поверхности внедренных в сетку геля магнитных частиц. Модифицирование поверхности наночастиц никеля

углеродной оболочкой препятствует адгезии субцепей ПАА к их поверхности, что сопровождается набуханием полимерной сетки

Объемный переход набухание/сжатие в феррогелях на основе ПАА при введении в водную среду ацетона происходит в среднем при той же концентрации ацетона, что и для индивидуальных гидрогелей ПАА, но наблюдается в более широком диапазоне концентрации: 40 – 60%.

При изменении размеров и формы в однородном магнитном поле (магнитострикции) для феррогелей, помещенных в водную среду, не соблюдается условие «несжимаемости», при этом, во всех случаях наблюдается симбатное изменение внешних размеров образца феррогеля в направлении линий поля и в поперечном направлении.

Для феррогелей на основе взаимопроникающих химической (ПАА) и физической (гуар или ксантан) сеток более плотная сетка (высокие значения модуля Юнга) благоприятствует положительной магнитострикции в поле, то есть к набуханию, а редкая сетка (малые значения модуля Юнга) способствует отрицательной магнитострикции, то есть сжатию в поле.

Теоретическая и практическая значимость работы

Комплексное изучение особенностей синтеза, межмолекулярных взаимодействий и механических свойств сложных композиционных материалов, таких как феррогели на основе полиакриламида, наполненные магнитными частицами различной природы, раскрывает взаимосвязь между параметрами состава системы и проявляемыми физико-химическими свойствами. В этой связи, в рамках представляемой работы был установлен ряд теоретических закономерностей, имеющих значение не только для рассмотренного класса феррогелей, но и для более широкого круга эластичных полимерных композитов. Так, теоретически была обоснована необходимость использования стерических полимерных стабилизаторов при синтезе дисперсных систем с однодоменными магнитными частицами. Было показано, что фундаментальная способность сетчатых полимеров поглощать большой объем жидкости обратным образом зависит от адгезии цепей сетки к поверхности внедренных в феррогель магнитных частиц. Было установлено, что воздействие внешнего магнитного поля на феррогель в жидкой среде всегда приводит не только к изменению размеров и формы, но и его степени набухания, то есть несоблюдению условия постоянства объема при деформировании.

В практическом смысле выполненная работа дала информацию о синтезе и свойствах феррогелей на основе полиакриламида, представляющих интерес для их практического использования в медицине, биоинженерии и биотехнологии. Были предложены конкретные составы феррогелей, включающие магнитные частицы оксида

железа разной степени дисперсности для таких приложений, являющиеся новыми и перспективными материалами в области биотехнологий. Физико-химическое обоснование получило использование полимерных модификаторов на основе биосовместимых полисахаридов (гуар, ксантан). Проведенные исследования магнитодеформации биосовместимых феррогелей позволили предложить ряд конкретных составов феррогелей, с управляемым изменением объема при помещении в магнитное поле: включая как увеличение объема (набухание), так и сжатие, что может дать практический эффект, например, в биомедицинских приложениях, связанных с доставкой лекарственных веществ и разработкой материалов для культивирования биологических тканей.

Методология и методы исследования

Методом ЭВП были синтезированы исследованные в работе наночастицы железа (Fe), никеля (Ni) и никеля покрытого углеродной оболочкой (Ni@C). Методом ЛИ были синтезированы исследованные в работе наночастицы маггемита FeOx. Электронные микрофотографии исследуемых порошков FeOx, Fe₃O₄, Fe, Ni и Ni@C позволяющие судить о форме частиц наполнителя, получены на и просвечивающем электронном микроскопе JEOLJEM 2100, микрофотография микронных частиц SrFe₁₂O₁₉, получена на сканирующем электронном микроскопе Karl-Zeiss LEO982. Удельную поверхность магнитных наполнителей измеряли методом низкотемпературной сорбции паров азота на анализаторе Micromeritics TriStar3000. Для исследуемых магнитных частиц проводили рентгеноструктурный анализ (РФА) с использованием дифрактометра Bruker D8 DISCOVER, работающего при 40 кВ и 40 мА с излучением Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Магнитные свойства исследуемых наполнителей были исследованы методом вибрационной магнитометрии. Измерения размеров, а также распределения по размерам частиц проводили методами динамического рассеяния света (ДРС). Измерения дзета-потенциала частиц оксидов металлов в водной среде проводили при помощи метода электрофоретического рассеяния света на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-ZetaPlus. Синтез гелей проводили методом радикальной полимеризации в водном растворе. Методом вискозиметрии определяли среднюю молекулярную массу лПАА и полисахаридов. Для определения равновесной степени набухания гелей использовали гравиметрический метод по сухому остатку. Модуль упругости исследуемых образцов исследовали динамическим методом как под действием магнитного поля, так и без него. Методом магнитострикции изучали изменение линейных размеров феррогеля. Энтальпию взаимодействия полиакриламида с поверхностью частиц магнитных наполнителей рассчитывали методом термохимического цикла. Рентгенофазовый анализ применяется для определения фазового состава образца, идентификации (индицирования) фаз, определения

кристаллохимических параметров элементарной ячейки. Удельную поверхность магнитных наполнителей измеряли методом низкотемпературной сорбции паров азота на анализаторе Micromeritics TriStar3000. Обработку изотерм сорбции проводили по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). Методом динамического механического анализа (ДМА) исследовали вязкоупругие свойства материалов (модуль упругости G' , модуль потерь G'' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$) в зависимости от времени, температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках.

Положения, выносимые на защиту

- Реакция синтеза феррогеля на основе полиакриламида (ПАА) методом радикальной полимеризации может быть успешно осуществлена с использованием в качестве среды электростатически стабилизированной водной суспензии наночастиц оксида железа, полученных электрофизическим методом лазерного испарения.
- В водных суспензиях однодоменных и многодоменных наночастиц железа, используемых при синтезе феррогелей, силы магнитного притяжения между частицами доминируют над электростатическими силами отталкивания, обеспечивающими стабильность реакционной системы синтеза феррогелей.
- При синтезе феррогелей с частицами металлов и с крупными частицами магнитных оксидов необходимо применять полимерные стерические стабилизаторы, способные образовывать протяженные адсорбционные слои на поверхности частиц: в качестве стабилизаторов могут быть успешно использованы природные полисахариды: гуар и ксантан.
- Полиакриламидная матрица феррогелей характеризуется близким к нулю значением параметра Флори-Хаггинса взаимодействия с водой, которое носит донорно-акцепторный характер, причем звено ПАА выступает в качестве донора электронной пары, а молекула воды - в качестве ее акцептора.
- Энтальпия межфазной адгезии ПАА к поверхности магнитных частиц оксидов железа, металлического железа и металлического никеля отрицательна, что обеспечивает адсорбцию субцепей сетки ПАА на поверхности ведренных магнитных частиц и уменьшает степень набухания сетки пропорционально абсолютным значениями энтальпии.
- Модификация поверхности наночастиц металлического никеля углеродной оболочкой ухудшает адгезию ПАА к поверхности, что приводит к увеличению степени набухания полимерной матрицы.
- Объемный переход набухание/сжатие в феррогелях на основе ПАА при введении в водную среду ацетона происходит в среднем при той же концентрации ацетона, что и

для индивидуальных гидрогелей ПАА, но наблюдается в более широком диапазоне концентрации: 40 – 60%.

- Модуль Юнга феррогелей превышает модуль Юнга соответствующих гидрогелей, не содержащих магнитных частиц и увеличивается с ростом их содержания, при этом наблюдается резкое увеличение модуля феррогелей при введении небольшого (порядка 1% вес) количества магнитных частиц.
- При изменении размеров и формы в однородном магнитном поле (магнитострикции) для феррогелей, помещенных в водную среду, не соблюдается условие «несжимаемости», то есть в процессе магнитострикции изменяется не только форма, но и объем образца, при этом, во всех случаях наблюдается симбатное изменение внешних размеров образца феррогеля в направлении линий поля и в поперечном направлении.
- Для феррогелей на основе взаимопроникающих химической (ПАА) и физической (гуар или ксантан) сеток более плотная сетка (высокие значения модуля Юнга) благоприятствует положительной магнитострикции в поле, то есть к набуханию, а редкая сетка (малые значения модуля Юнга) способствует отрицательной магнитострикции, то есть сжатию в поле.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность результатов работы определялась комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в рецензируемых журналах. Основные результаты работы представлены на следующих конференциях: XXIV- XXXI Российские молодежные научные конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2014-2021); Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород 2015, 2018, 2020); IX Международной школы-конференции "Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании" (Уфа 2016); 14th International Conference on Magnetic Fluids (Екатеринбург 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург 2016); XX и XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015, -2017) (Novosibirsk 2017); MAGNETIC MATERIALS. New technologies (BICMM-2018) (Иркутск 2018); VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» EASTMAG–2019 (Ekaterinburg 2019).

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 статей, в том числе 12 из них в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, входящих в международные базы Scopus и Web of Science для публикации основных научных результатов, 27 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, заключения, списка литературы. Текст работы изложен на 147 страниц, 6 таблиц, 69 рисунков. Список литературы содержит 143 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура и свойства ферогелей, общие определения термина «гель»

Гели (от лат. *gelo* – застываю), дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структуру (сетку). Несмотря на то, что средой геля является жидкость, они обладают некоторыми признаками твердых тел: способностью сохранять форму, прочностью, пластичностью [23]. Примерами типичных гелей являются образования, полученные путем охлаждения растворов биологических систем желатина, пектина, и гели агар-агара [24, 25, 26].

С давних времен путем охлаждения после длительного варения мясного сока или фруктового сока с сахаром разные виды гелей (студень, желе) получали в домашних хозяйствах. Однако научный интерес к гелям возник лишь в XIX веке и был связан с работами Томаса Грэма, который изучал необычные диффузионные свойства гелей [27] и ввел термины «гидрозоль» и «гидрогель» [28]. С того времени было получено много типов гелей с разной структурой. Типичные неорганические гели образуются, например, при слипании частиц золь и имеют вид студенистых осадков. Сгустки фибрина – типичные биологические гели, которые образовались путем полимеризации мономера из фибриногена через серию ферментативных реакций [29]. Разбавленные растворы поливинилхлорида в ди(2-этилгексил)фталате образуют гели при охлаждении. Все гели – мягкие, полутвердые и твердые материалы, которые содержат значительное количество жидкости.

Использование термина «гель» постепенно расширялось за счет включения в их число «сухих» систем, т.е. систем, не содержащих жидкость. Высушиванием гелей получают хрупкие микропористые тела, называемые аэрогелями (силикагель, алюмогель) [23]. Такими примерами являются: высушенный силикагель [30], ненабухшая сшитая резина [31], и аэрогели [12, 32, 33]. Еще более расплывчатым становится определение «гель» при введении многих новых терминов, связанных с ним, например, «слабый гель» [12], «квазигель» [13], «временный» гель [14], «псевдо гель» [34], «гетерогель» [35], «микрогель» [36, 37] и «наногель» [38].

В настоящее время изучением структуры и свойств гелей проводятся в рамках самых разных фундаментальных и прикладных исследований в области химии, физики, биологии, медицины, биотехнологии. В результате многообразия приложений гелей сложились разные понимания того, что такое гель.

Широко распространены определения, основанные на структурных особенностях гелей, поскольку главное усилие в исследовании гелей было направлено на объяснение свойств геля с точки зрения его структуры и изменений в структуре. То, что это - сложный вопрос, было признано Ллойдом, который в статье «Проблема структуры геля» [39] сделал следующее вступительное заявление: «Коллоидное состояние, "гель", является тем, которое легче распознать, чем определить, и даже распознавание осложнено тем, что границы между гелем и золем, с одной стороны, и гелем и рыхлым осадком, с другой стороны, не точны, а плавно меняются». По этой причине то, что одни исследователи называют «гелем» другие исследователи могут к гелям не относить. Только одно правило, по-видимому, признается для всех гелей, и это - то, что они должны состоять из двух компонентов, одним из которых является жидкость, а другой, собственно, гелеобразующее вещество (гелеобразователь), является твердым. Сам гель проявляет механические свойства твердого вещества, т.е. он может сохранить свою форму под напряжением собственного веса, и при механической нагрузке деформируется. В этой же статье Ллойд написал: «Нет никакой необходимости считать, что у всех гелей есть общая молекулярная структура. Есть сомнения, что они все обладают твердой фазой, ...» [39].

Работы Флори и Штокмайера по теории гелеобразования в нелинейной полимеризации и сшивания линейных полимерных цепей [40, 41, 42, 43] были важными этапами исследования гелей. В результате в структурные характеристики гелей были включены такие понятия как бесконечная сетка, трехмерная структура, когерентность, связность и т.д.

Бунгенберг де Йонг [44] дал следующее определение: «Гель — это коллоидная система твердого характера, в которой коллоидные частицы представляют собой когерентную структуру, причем последняя заполнена другой системой (обычно жидкостью), состоящей из меньших кинетических единиц, чем коллоидные частицы. Если эта жидкая система частично или полностью удалена, то гель будет называться ксерогелем».

Хермэнс [35] дал определение гелей, основываясь на сочетании следующих свойств: 1) гели - когерентные коллоидные дисперсные системы, состоящие как минимум из двух компонентов; 2) гели демонстрируют особенности механических свойств твердого состояния; 3) в гелях, как дисперсная фаза, так и дисперсионная среда распределены непрерывно по всей системе.

Данные определения ясно исключают однокомпонентные системы, такие как полностью сшитые линейные полимеры, например, с помощью радиационного сшивания. Эти определения, по-видимому, находятся в противоречии с теорией структурообразования

Флори-Штокмайера [41, 42]. Однако, Хермэнс уточняет свое определение, упоминая в его введении, что вещества, которые способны к набуханию в присутствии второго компонента, часто включают в семейство гелей [35].

Флори позже предложил классификацию гелей, основанных на следующих структурных критериях: [40]

- 1) Упорядоченные ламеллярные структуры, включая жидкокристаллические гели (мезофазы).
- 2) Полностью неупорядоченные ковалентные полимерные сетки.
- 3) Полимерные сетки, образованные с помощью физического агрегирования; преимущественно разупорядоченные, но с областями локального упорядочения.
- 4) Неупорядоченные структуры твердых частиц.

В отличие от определения Хермэнса, структурная классификация Флори не содержит указаний на минимальное число компонентов в системе. Это означает, что сшитые каучуки, которые формально состоят из одной макромолекулы, также отнесены к гелям. В структурную классификацию Флори явным образом не включен признак упругости гелей подобно твердым телам. В то же время во введении к цитируемой работе Флори указывает, что «В качестве важнейшей характеристики геля, почти универсально определена одна особенность – поведение твердого тела». В другой своей работе [41] Флори отмечает, что при деформировании геля его поведение соответствует упругому телу. Кроме того, он указывает на низкие значения модуля упругости геля.

В работе [15] было дано следующее определение, полимерные гели – это трехмерные сшитые полимеры, набухшие в растворителе. Они могут быть природного происхождения, либо синтетического.

Представленное разнообразие определений понятия «гель», основанных на структурных критериях указывает на отсутствие ясных и определенных критериев в этом отношении. В этой связи, первым шагом может быть идентификация феноменологических особенностей, характерных для всех гелей.

Указав, что гель «является в основном разбавленной системой, которая не показывает стационарного течения», Ферри [29] исключил из этого класса вязкоупругие жидкости независимо от величины самого длительного времени релаксации. С этой точки зрения гель должен обладать «истинной» упругостью. Для вязкоупругого тела характерно наличие модуля накопления, который характеризует упругие свойства материала и модуля потерь, который характеризует вязкое течение. Оба этих модуля зависят от частоты механического воздействия. Ферри [29] предложил использовать предельное значение

модуля накопления при стремлении частоты воздействия к нулю как меру упругости геля. Эту величину называют «предельным модулем сдвига (relaxed shear modulus)».

В то же время равенство нулю частоты воздействия является недостижимым пределом. Переход от области упругой деформации к области текучести может произойти при частоте ниже минимальной экспериментальной частоты, которая обычно имеет порядок 10^{-2} рад/с. В статье [13, 14] предлагается следующее уточнение феноменологического определения гелей: «У геля по определению есть форма. Это означает, что деформированный гель возвращается к своей исходной форме после удаления силы деформирования. Истинные твердые тела характеризуются равновесным модулем».

В то же время, известно много систем, которые ведут себя как типичные гели во всех отношениях, но не обладают равновесным модулем. Бурчард и Росс-Мерфи [34] отнесли некоторые из этих систем к гелям со следующим общим утверждением «..., что они все обладают по крайней мере одним свойством, которое может быть эксплуатационным определением геля; они характеризуются постоянством действительной части комплексного модуля (то есть модуля накопления) в значительном диапазоне частот».

В то же время твердое состояние должно быть непосредственно наблюдаемо, то есть материал должен казаться эластичным по отношению к тактильным ощущениям. Из-за ограничений человеческого восприятия самое длинное время релаксации должно иметь, по крайней мере, несколько секунд. Вследствие этого гель на временном интервале порядка нескольких секунд не должен течь под своим собственным весом [34].

Большинство систем, которые были характеризованы как гели, являются мягкими материалами, которые содержат значительное количество жидкости. Поэтому авторы работы [34] возражают против отнесения к гелям однокомпонентных сшитых полимерных систем и ксерогелей и формулируют следующие признаки гелей: а) Гель состоит из двух или более компонентов, одно из которых является жидкостью, присутствующей в значительном количестве; б) Гель – мягкий, твердый или подобный твердому телу материал.

В целом, анализ представленных в литературе точек зрения, показывает, что имеющиеся определения понятия «гель» во многом обусловлены конкретной спецификой систем с учетом их области применения. В то же время многообразие подходов позволяет определить пусть и не однозначные, но все же границы, в рамках которых физико-химическая система может быть определена как гель.

1.1. Феррогели как разновидность магнитных эластомеров

Магнитными эластомерами называют композиционные материалы, состоящие из достаточно жестких полимерных матриц, наполненных магнитными частицами. Эти материалы успешно используются в качестве постоянных магнитов, магнитопроводов, соединительных и фиксирующих элементов во многих областях. Магнитные эластомеры обладают низкой гибкостью и практически не меняют своих размеров, формы и упругих свойств в присутствии внешнего магнитного поля. [10]

Новое поколение магнитных эластомеров, они же магнитоэласты, представляет собой новый тип композита, состоящий из небольших (в основном нано- или микронных) магнитных частиц, диспергированных в высокоэластичной полимерной матрице. [10] Полимеры с внедренными магнитными материалами демонстрируют новые и часто улучшенные свойства. Стоит отметить, что магнитоэласт является гибким материалом и может реагировать на внешние факторы воздействия.

Сочетание магнитных и упругих свойств таких материалов приводит к ряду явлений, которые проявляются при воздействии магнитного поля. Гигантский деформационный эффект, настраиваемый модуль упругости, неоднородная деформация и быстрая реакция на магнитное поле открывают новые возможности использования таких материалов для различных приложений. [10]

Эластомеры и магнитные гели (феррогели) представляют собой композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы и мелких магнитных частиц, распределенных внутри нее. Такие материалы являются многофункциональными, и вызывают значительный интерес благодаря обширному набору уникальных физических свойств, которые они демонстрируют. Данный вид относят к «умным» материалам. [45]

Магнитореологические эластомеры представляют собой тип армированного мягкими частицами магнитоактивного резиноподобного композиционного материала, физические или механические свойства которого могут изменяться при приложении магнитного поля. Основными характеристиками таких эластомеров являются высокие показатели эластичности и вязкости, а также способность к обратимой деформации (эластомеры сохраняют первоначальную форму при динамических и статических нагрузках даже в условиях высоких температур). [16, 17, 46, 47, 48, 49]. Магнитореологические эластомеры (ферроэластомеры) имеют в своей основе достаточно жесткую резиноподобную полимерную матрицу, наполненную чаще всего многодоменными намагничивающимися микрочастицами [50, 51].

Магнитоактивные эластомеры относятся к магнитореологическим эластомерам общего научного направления “smart materials”. Интенсивные исследования магнитореологических свойств магнитных эластомеров начались после первых патентов и публикаций на эту тему выполненных в США фирмами Ford и Lord Corporation, Магнитореологические эластомеры, способные изменять упругость в магнитном поле, предполагалось использовать в качестве основного рабочего тела в перестраиваемых демпфирующих устройствах (амортизаторах) [52, 53].

То, что в одних работах называют магнитным и магнитореологическим эластомером, в других называют, просто эластомером, и наконец, есть обобщенный термин ферроэласт, который в дальнейшем описании обзора и будет использоваться.

В течение последних нескольких десятилетий ферроэласты привлекли большое внимание из-за их огромного потенциала в инженерных приложениях. Ферроэласты можно рассматривать как твердотельный аналог магнитореологических жидкостей [54, 55, 56, 57, 58]. При воздействии магнитного поля они преодолевают основные проблемы, с которыми сталкиваются магнитореологические жидкости, например, осаждение частиц железа, проблемы герметизации и загрязнение окружающей среды. Такие преимущества открывают большие возможности для разработки интеллектуальных устройств, которые будут использоваться в различных областях техники, особенно в областях, связанных с уменьшением вибрации и изоляцией. [16]

Ферроэласты обычно можно получить путем смешивания магнитных частиц микронного размера с немагнитными резиноподобными матрицами. В присутствии магнитного поля ферроэласты демонстрируют магнитореологический эффект, обеспечивающий зависящие от поля физические или механические свойства, например контролируемый модуль, из-за чувствительной реакции магнитных частиц на поле. При удалении поля ферроэласты возвращают свои первоначальные свойства. Считается, что ферроэласты впервые были описаны Ригби и Джилкеном [59] в 1983 году, хотя исторически открытие основного магнитореологического эффекта можно отнести к 1940-м годам для магнитной жидкости [60].

Целью работы [10] было создать ферроэласты со случайным и упорядоченным распределением магнитных частиц, установить влияние внешнего магнитного поля на модуль упругости. Было обнаружено, что модуль упругости ферроэластов может быть увеличен внешним магнитным полем. Этот эффект называется временным усилением. При наложении магнитного поля наблюдалось небольшое увеличение модуля упругости. Исследователи показали, что образцы ферроэластов со структурой одноосного поля демонстрируют большее увеличение модуля, чем образцы со случайным распределением

частиц. Механические свойства, такие как модуль упругости, деформационное поведение образцов с параллельной и перпендикулярной цепочечной структурой, существенно различаются. Было обнаружено, что эффект временного усиления был наиболее значительным, если приложенное поле, выравнивание частиц и механическое напряжение были параллельны друг другу. [10]

Авторы работы [10] подчеркивают, что модуль упругости магнитных эластомеров можно быстро и непрерывно увеличивать путем приложения внешнего магнитного поля. Если магнитоэласт содержит случайно распределенные магнитные частицы, то возможны две основные экспериментальные ситуации, где сжимающая сила и направление магнитного поля (характеризуемого магнитной индукцией B) могут быть параллельными или перпендикулярными. В работах [61, 62] было обнаружено увеличение модуля на 20% для магнитоэласта, содержащего случайно распределенные магнитные частицы.

Задачей работы [45] было изучение магнитореологических свойств ферроэластов. Было показано, что в магнитном поле ~ 400 мТл модуль сдвига увеличивается. Экспериментально был получен относительно высокий коэффициент механических потерь для исследуемых образцов. Было обнаружено, что под действием внешнего магнитного поля внутри эластомерной матрицы образовывались цепочечные структуры, что являлось основным определяющим фактором для получения высокого магнитореологического эффекта. Эффект образования цепочечных структур наиболее был выражен в области малых деформаций, так как при больших деформациях структуры частично разрушаются. Была предложена теоретическая модель, основанная на образовании цепочки, которая достаточно хорошо описывала экспериментально наблюдаемый магнитореологический эффект. [45]

Проведены теоретические и экспериментальные исследования полимерных композитов, относящихся к классу магнитоактивных эластомеров со смешанным магнитным наполнением. [63] Принципиальным отличием таких композитов от обычных магнитоактивных эластомеров является то, что магнитный наполнитель включает в себя как магнитомягкие, так и магнитотвердые частицы размером на порядок больше. Поскольку магнитотвердые частицы наполнителя примешиваются к композиту в немагнитном состоянии, это может обеспечить получение образцов с достаточно однородным распределением наполнителя. Процесс «инициирования» синтезированного эластомера осуществляли путем его намагничивания в сильном магнитном поле, которое придавало образцу уникальные магнитные и механические свойства. В работе [63] было показано, что присутствие магнитомягких частиц вокруг более крупных магнитотвердых частиц, вызывает увеличение магнитных моментов, которые магнитотвердые частицы

приобретают при инициировании, увеличивая магнитную восприимчивость и остаточную намагниченность эластомеров со смешанным магнитным наполнителем.

Так же изучением эластомеров (магнитоактивных эластомеров) занималась группа под руководством А.Р.Хохлова. Они изучали вязкоупругие свойства и влияние магнитного поля на данный тип эластомеров. [64, 65, 66, 67, 68]

В работе [66] исследователи сделали вывод, что частицы магнитного наполнителя под действием магнитного поля и диполь-дипольного взаимодействия образуют цепочечные структуры внутри полимерной матрицы в направлении магнитного поля. При использовании магнито жесткого наполнителя, наблюдались процессы его вращения внутри полимерной матрицы.

Феррогели или магнитные гидрогели [69, 70, 71, 72] относят к классу магнитоактивных полимерных материалов (ферроэластов), состоящих из мягких гелевых матриц наполненных магнитными наноразмерными частицами.

В литературе встречаются следующие определения, что такое феррогель:

Феррогель - гибридный материал, который получают в результате введения микро или наноманитных частиц в сетчатую структуру, образованную полимерными цепями, набухшими в растворителе. Феррогель - композиционный материал, полученный связыванием гидрогеля с магнитной жидкостью [21].

Феррогели ввиду наличия содержащегося внутри растворителя (до 90% от общей массы) значительно мягче ферроэластов, а кроме того могут быть синтезированы из биосовместимых компонентов, поэтому основная сфера применения магнитных гелей — это биотехнология и медицина [73, 74, 75], в отличие от инженерных перспектив применения магнитоэластомерных манипуляторов-актуаторов, демпферов, гасителей вибрации [76, 77]. Главные перспективы использования феррогелей связаны с тем, что формой, объемом, упругими и реологическими свойствами можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. [78, 79] При этом феррогели демонстрируют особенно сильный экспериментально подтвержденный магнитомеханический эффект — деформируются под действием внешнего поля, принимая или отдавая растворитель. [80, 81]

Феррогели можно классифицировать с точки зрения природы образования сетки (физическая и химическая сетка), либо по типу среды набухания (в водной и не водной среде).

Наиболее плодотворно изучением феррогелей занимались группы под руководством Zrinyi, Fillipsei (Венгрия) [1-19] и группа Perchinski, Galicia (Франция) [20-22].

Группа из Венгрии изучала физические свойства и реакции на механические воздействия магнитных гелей и эластомеров на основе полидиметилсилоксана, поливинилового спирта, поли (N-изопропилакриламида). Группа из Франции изучала механические свойства магнитных нанокомпозитных материалов на основе полиакриламида.

1.2.1 Свойства феррогелей, обусловленные строением полимерной матрицы. Набухание феррогелей

Феррогели, как и гидрогели обладают высокой чувствительностью к изменениям практически всех физико-химических параметров окружающей среды (температура, кислотность, состав, термодинамическое качество растворителя и др.), они демонстрируют высокие степени набухания, то есть способны сорбировать от 10 до 1000 грамм воды на один грамм сухого полимера сохраняя при этом свою форму. [19]

На долю сшивающего агента часто приходится не более десятых долей процента от общего количества вещества в сетке и если говорить о химических свойствах образца геля, то его можно рассматривать как систему, на 90 - 95% состоящую из исходного полимера. Поэтому химизм процессов, протекающих с участием полимерных гелей, в большинстве случаев остается тем же самым, что и для линейного аналога. Отличия могут быть связаны с неоднородным распределением химических компонентов по объему. [19]

При контакте полимерной сетки, содержащей полярные группы, с водой происходит процесс набухания за счет проникновения молекул растворителя в матрицу полимера. Процесс набухания – это поглощение полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающееся увеличением его массы, объема и изменением структуры. Этот процесс (набухание сетки в водных средах) представляет собой одну из главных особенностей сшитых полимерных систем. Для макромолекулы наиболее вероятной конформацией является клубок. Поэтому, если в сетке мало сшивающего агента, то она сформирована сшитыми макромолекулярными клубками. Клубки могут разворачиваться под действием внешней силы (это соответствует набуханию) и сворачиваться снова, когда действие силы прекратится. [21]

Силы, вынуждающие макромолекулярный клубок развернуться, не обязательно должны быть механическими. При контакте с водой макромолекулы полимерных гидрогелей разворачиваются, обеспечивая доступ жидкости к внутренним областям образца. Образец однородным образом «растягивается» во все стороны. Жидкость, поступившая внутрь геля, удерживается в нем достаточно прочно. Визуально образец

набухшего геля представляет собой прозрачную желеобразную массу. [21]

Степень набухания (Q), обычно используемая для гидрогелей, определяется как количество воды, поглощенное гелем, отнесенное к массе (или объему) полимерной сетки. Содержание воды рассчитывается как разность между массой (либо объемом) набухшего и высушенного геля.

Степень набухания определяется как:

$$Q = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{polymer}}} = \frac{m_{\text{swollen}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{polymer}}}, \quad (1.1)$$

где Q – степень набухания; m_{swollen} , m_{dry} – масса набухшего и высушенного геля; m_{polymer} – масса полимера.

Степень набухания можно определять и для феррогелей.

Данных по феррогелям гораздо меньше, чем просто по гелям. Перейдем к рассмотрению результатов конкретных работ [4, 9, 10, 82, 83].

Например, в работе [9] целью исследования было определение влияния магнитной жидкости, равномерно распределенной в сетке полимера на равновесное набухание и механическую эластичность геля. Магнитную жидкость получали химическим синтезом наночастиц магнетита в воде одновременным осаждением FeCl_2 и FeCl_3 в щелочном растворе. Размер коллоидных частиц после синтеза варьировался от 3 до 15 нм, они имели квазисферическую форму. Для получения гидрогелей смешивали стабилизированную цитратом натрия (Na_3Cit) магнитную жидкость с мономером акриламида (AA) 0.5 М и проводили полимеризацию и сшивку в предварительно полученной коллоидной суспензии. Акриламид полимеризовали при температуре 80°C в присутствии небольшого количества свободных радикалов инициатора, такого как персульфат (пероксодисульфат). При этом синтезировали нейтральную гидрофильную сетку. [9]

Феррогели достигали равновесного набухания в растворе Na_3Cit в течение около трех недель. Полученные гели промывали несколько раз, чтобы избавиться от свободных частиц, которые не попали в сетку полимера при синтезе [9]. Набухший феррогель взвешивали, затем сушили при 70°C , чтобы определить его сухую массу. Содержание магнитных частиц, оставшихся в высушенном феррогеле, измеряли с помощью атомной абсорбционной спектроскопии на приборе Perkin Elmer A Analyst 100. Таким образом вычисляли массу оксида железа (III), оставшегося после промывки и сравнивали ее с массой магнетита, первоначально введенного в феррогель во время синтеза. На основании этого рассчитывали долю магнитных частиц, которые не были захвачены феррогелем и отделены при набухании. [9]

Было замечено, что степень набухания феррогеля уменьшалась непрерывно как функция объемной доли магнитных частиц в феррогеле во время полимеризации. При объемной доле частиц равной 9%, степень набухания уменьшалась ($Q=20$), по отношению к начальному содержанию воды после синтеза ($Q_0=25$), что означало, что феррогель фактически уменьшался в объеме в процессе промывки. Помимо зависимости степени набухания от концентрации частиц, степень набухания зависела от концентрации цитрата натрия. С увеличением концентрации цитрата степень набухания уменьшалась, а доля отделенных частиц возрастала. [21]

Работа [6] была посвящена изучению влияния магнитных наночастиц на механические свойства и набухание химически сшитых гелей NIPA при различных концентрациях частиц наполнителя и плотности сшивки. Авторами было показано, что внедренные частицы магнетита уменьшали степень равновесного набухания, и не смещали температуру фазового перехода, который типичен для гелей на основе NIPA и проявляется в форме коллапса (резкого сжатия) сетки геля при повышении температуры. Ниже температуры фазового перехода степень набухания увеличивалась с уменьшением степени сшивки. Выше температуры фазового перехода плотность сшивки не влияла на степень набухания. [6]

В работе [82] магнитные нанокомпозитные гидрогели были получены на основе поливинилового спирта, каппа-каррагенана и магнетита Fe_3O_4 . Было исследовано влияние магнитных наночастиц и каппа-каррагенана на структуру и кинетику набухания нанокомпозитных гидрогелей с взаимопроникающими химической и физической сетками. Магнитные гели уменьшали способность к набуханию при введении частиц магнетита, но при введении каппа-каррагенана наблюдалось усиление поглощения воды. Благодаря наличию каппа-каррагенана гидрогели показали высокую способность к набуханию в солевых растворах.

Экспериментальных работ по набуханию феррогелей в магнитном поле представлено ограниченное число. [10, 18, 19, 83]

Группа Zrinyi, Fillipsei в работах [10, 18, 19] изучали влияние внешнего магнитного поля на равновесное набухание феррогелей. Был проведен теоретический анализ [18], в ходе которого были сделаны выводы, что при малых значениях величины магнитного поля до 300 мТл и более, изменения равновесного набухания не ожидается. В работе [19] исследовали гели на основе полидиметилсилоксана со случайным (изотропным) и упорядоченным (анизотропным) распределением частиц. Образцы синтезировали в виде сферы. Набухание образцов проводили в магнитном поле напряженностью 400 мТл. При сравнении поведения изотропных гелей с анизотропными существенной разницы не

наблюдалось. Было обнаружено, что изотропный гель в начале процесса набухания удлинялся вдоль силовых линий магнитного поля: объем геля увеличивался, а соотношение сторон образца непрерывно уменьшалось. В случае анизотропного геля было обнаружено, что набухание под действием магнитного поля приводит к удлинению образца в направлении, перпендикулярном направлению упорядочения частиц. [19]

Группа Galicia в работе [20] изучали набухание гелей на основе акриламида, наполненного магнитными частицами магнетита. Равновесие набухания феррогелей было достигнуто за три недели. Некоторые наночастицы, которые не были захвачены, были высвобождены (диффундировали) из образца. Цель этой работы [20] состояла в том, чтобы понять, как увеличить прочность полимерного геля с наночастицами, при том, чтобы гель сохранял способность к набуханию [20]. Полимеризацию феррогелей проводили свободно-радикальной полимеризацией в водной дисперсии магнитных наночастиц. Смесь реагентов содержала мономеры акриламида (AA) 0.5 М, сшивающий агент N,N'-метилен-бис-акриламид добавленный в соотношении 1 - 0.5 % к мономеру, инициатор реакции полимеризации - персульфат аммония (ПСА). Растворы дегазировали в атмосфере азота в течение 5 минут, чтобы устранить кислород, который мог бы препятствовать полимеризации. Далее растворы выдерживали при 70°C в течение двух часов для достижения завершения реакции [20]. Они показали, что при синтезе феррогелей необходимо учитывать два параметра, которые могут играть решающую роль в структуре и свойствах феррогелей: (1) осмотический параметр R_{Π} - отношение осмотического давления суспензии магнитных наночастиц и гидрогеля; (2) стерический параметр R_S - отношение характерных объемов этих компонентов [20].

Оба параметра R_{Π} и R_S зависят от характеристик наночастиц и от выбора степени сшивки, R_{Π} также существенно зависит от объемной доли Φ_{synth} начальной магнитной жидкости (которая определяет начальное расстояние между частицами l_{mean}) [20].

Осмотический параметр $R_{\Pi} = \Pi^{\text{FF}} / \Pi^{\text{HG}}_{\text{набух}}$ является отношением осмотических давлений феррогеля и сетки, который характеризует два компонента смеси в начальных условиях. Если осмотическое давление Π^{FF} смешения наночастиц с растворителем в чистой феррожидкости гораздо больше, чем начальное давление Π^{HG} набухания чистого гидрогеля, то включить наночастиц в гели невозможно [20].

Стерический параметр $R_S = d^3 / \xi^3_{\text{synth}}$ представляет собой соотношение между характерным объемом наночастиц и объемом ячейки сетки (ξ^3_{synth}) полимерного гидрогеля сразу же после синтеза. Если R_S является слишком большим, наличие наночастиц может предотвратить образование однородного геля [20].

R_S является основным параметром, который влияет на однородность феррогеля в

условиях синтеза. Если $R_S < 1$, наночастицы легко проникают в гидрогель не изменяя сетку. Эта ситуация наблюдается пока $R_{\Pi} < 0.5$. При $R_{\Pi} \sim 0.5$ полимерная сетка становится немного неоднородной. Однако есть некоторые наночастицы, способные вращаться внутри феррогеля [20].

Если $R_S \geq 1$, система неоднородна. При низком $R_{\Pi} \sim 0.2$, могут существовать некоторые наночастицы способные вращаться в феррогеле. При $R_{\Pi} > 0.2$ полимерная сетка очень неоднородна [20].

Методом SANS была исследована динамика частиц в сетке геля при разных значениях стерического параметра. Было показано что, в феррогелях при $R_S < 1$: наночастицы способны вращаться в образцах, они заполняют все доступное пространство в набухшем феррогеле. Полимерная сетка, заполненная наночастицами, близка к насыщению. Замечено, что если в этой структуре 80% наночастиц заблокированы во вращении, то 20% все еще вращаются, как будто в жидкой среде, без помех от полимерных цепей [20]. В феррогелях при $R_S \sim 1$: большая часть наночастиц блокируется, но еще некоторая их часть продолжает вращаться. Сетка феррогеля была не однородна. [20]

В работе [83] синтезировали феррогели на основе сополимера акриламида и акрилата калия. Экспериментально были проведены исследования изменения формы и объема феррогелей в зависимости от содержания магнитного наполнителя (феррита стронция и оксида железа (магнетита)). Полимерная матрица исследованных феррогелей содержала карбоксилатные группы, в силу чего имела полиэлектролитную природу. Феррогели полиэлектролитной природы, где полимерная матрица представляет собой типичную восприимчивую систему, способны к изменению объема в результате смешения баланса термодинамических сил.

Было показано, что полиэлектролитные феррогели, наполненные ферритом стронция или магнетитом, в постоянном магнитном поле способны сжиматься и набухать в зависимости от степени наполнения [83]. Бинарный параметр взаимодействия сетки со средой мало зависит от степени наполнения и природы наполнителя, и изменения объема в основном определяются магнитным взаимодействием частиц, которое, в частности, задает характер распределения частиц в объеме геля. Частицы феррита стронция, обладающие постоянным магнитным моментом, формируют микроскопическую сетку цепочечных структур из частиц, связанных магнитным взаимодействием. В феррогелях, наполненных магнетитом, частицы, не имеющие постоянного магнитного момента, образуют неупорядоченные агрегаты. Это сказывалось на исходном состоянии полимерной матрицы, которая дополнительно набухала в присутствии феррита стронция и сжималась в присутствии магнетита, но мало влияло на поведение феррогеля в поле. В обоих случаях

при небольшом наполнении сетка сжималась, и гель вытягивался в направлении линий магнитного поля. [83]

1.2.2. Свойства феррогелей, обусловленные магнитной подсистемой. Магнитодеформирование феррогелей

Основным функциональным свойством феррогелей является реакция на приложенное магнитное поле. Прежде всего она проявляется в том, что феррогель деформируется в магнитном поле. Существуют общие теоретические представления, характеризующие данную деформацию. [2, 7, 84]

Когда однородное магнитное поле накладывается на гель, происходит переориентирование магнитных моментов внутри геля, уменьшающее внешнее поле. Как следствие намагниченности, размагничивающее поле будет формироваться, уменьшая эффективное поле внутри геля:

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{app}} - H_{\text{dem}} = H_{\text{app}} - NM, \quad (1.2)$$

Здесь H_{eff} , H_{app} и H_{dem} обозначают эффективное поле, приложенное поле и поле размагничивания, соответственно. N представляет собой коэффициент размагничивания, связанный с формой феррогеля. Намагниченность M , линейно зависит от интенсивности поля:

$$M = \chi_m H_{\text{app}}, \quad (1.3)$$

где χ_m означает магнитную восприимчивость образца геля.

Так, в работе [80, 85, 86] для коэффициента размагничивания магнитных сфер нашли следующее выражение:

$$N(x) = (1 \pm x^2) \cdot (x - \arctan x) \cdot x^{-3}, \quad (1.4)$$

где переменная x определяется как $x = \sqrt{1 - \left(\frac{b^2}{a^2}\right)}$, где a/b означает безразмерную характеристику эллипсоида, a и b обозначают главные полуоси. Для малой деформации сферического феррогеля коэффициент размагничивания аппроксимировали как:

$$N = -4(a-b) / 15R, \quad (1.5)$$

где R – радиус исходной сферы.

Магнитную энергию W_M феррогеля связывали с эффективным полем:

$$W_M = \mu_0 M H_{\text{eff}}, \quad (1.6)$$

где μ_0 представляет собой магнитную проницаемость вакуума.

Предполагается, что форма феррогеля контролируется конкуренцией между магнитной и упругой энергией. При постоянном объеме феррогеля и заданном магнитном

поле, форма геля может быть получена путем минимизации полной энергии по отношению к пропорции (a/R). Этот процесс приводит к следующим выражениям:

$$\frac{a}{R} = 1 + k_a \frac{\chi_m^2 H^3}{G}, \quad (1.7)$$

$$\frac{b}{R} = 1 + k_b \frac{\chi_m^2 H^3}{G}, \quad (1.8)$$

где k_a и k_b средняя магнитодеформационная восприимчивость, параллельная и перпендикулярная магнитному полю. Эти величины могут быть выражены с помощью коэффициента Пуассона, σ_p . Для несжимаемого материала $\sigma_p = 1/2$; поэтому $k_a = 1/15$ и $k_b = -1/30$. [87, 88]

Уравнения (1.7) и (1.8) предсказывают, что магнитная сфера феррогеля удлиняется вдоль магнитных линий поля. Также было отмечено, что чем выше модуль упругости, тем слабее эффект магнитной деформации. [87]

Следует отметить, что представленное теоретическое рассмотрение проведено для случая однородной намагниченности гелевой сферы, т. е. проведено в предположении одинаковой намагниченности во всех точках объема сферы. Между тем, реальный феррогель не является однородно намагниченным. Внутри него имеется подсистема магнитных частиц и немагнитная эластичная матрица. Кроме того, частицы могут быть по-разному распределены в матрице феррогеля. Синтез феррогелей и ферроэластомеров в однородном магнитном поле может быть использован для получения анизотропных образцов. [87]

То же самое явление происходит, если силиконовое масло заменить мономерной смесью, например, ПДМС [9, 10, 89, 90]. Если реакцию полимеризации проводить в однородном внешнем поле, то из-за взаимодействия между частицами, будут формироваться цепочечные структуры частиц, ориентированные по направлению поля. Полученный образец ферроэластомера становится сильно анизотропным. Так, например, в статье [19] были изучены полидиметилсилоксановые гели (ПДМС), которые получали из двух компонентов: Elastosil 604 A и Elastosil 604 B. Компонент А содержал полимеры и платиновый катализатор, компонент В являлся сшивающим агентом. Для того, чтобы приготовить гели с различной плотностью сшивки, массовую долю компонента В варьировали от 2.6 до 3.5 %. Компоненты А и В смешивали, затем раствор переносили в сферическую форму. Реакцию сшивания проводили при комнатной температуре в течение 4,5 часов. После полимеризации образец извлекали из формы. Для получения магнитных ПДМС гелей в качестве наполнителей использовали магнетит (BAYFERROX 318 M, Байер АГ) и частицы карбонильного железа (HQ, BASF). Средние диаметры частиц магнетита и железа составляли 2.5 мкм и 0.2 мкм. Магнитные частицы были диспергированы в Elastosil

604 А. Концентрация магнитных материалов в полимерной матрице варьировалась от 10 до 30 мас,%. В экспериментах были использованы сферические гели с начальным диаметром 2 см. Гель содержал распределенные случайным образом магнитные частицы. [19]

Смесь помещали в однородное магнитное поле между полюсами электромагнита (JM-ПЭ-I, JEOL, Япония) с индукцией 400 мТл в течение 5 ч. Потребовалось несколько секунд, чтобы вызвать цепное структурирование частиц наполнителя до завершения реакции. В результате агрегаты частиц были ориентированы параллельно направлению поля и выстроены в сетке. После того, как полимеризационное сшивание было завершено, гели извлекали из форм. [19]

По изучению магнитодеформирования феррогелей имеется ограниченное число экспериментальных работ, в основном представленных результатами, полученными группой Zrinyi. [1, 2, 4, 3, 5, 7, 7, 8, 10, 6, 11]

Целью работы [2] было изучение магнитных, магнитоупругих и упругих свойств феррогелей на основе поливинилового спирта, наполненного магнетитом, а именно исследовали зависимость удлинения образца феррогеля от постоянной силы тока в электромагните. Феррогели синтезировали в цилиндрической форме диаметром от 1 до 2 см и длиной 10-20 см. Реакцию сшивания проводили смешиванием раствора полимера с магнитным золем. Эти гелевые цилиндры были использованы для магнитоупругих исследований. Для этого феррогель цилиндрической формы подвешивали в воде, чтобы избежать испарения набухшего образца вертикально между параллельными полюсами электромагнита. Положение верхней поверхности геля было зафиксировано жесткой медной проволокой. [2]

Было проведено два типа измерений. В одном случае зависимость деформации от напряжения определяли путем приложения нагрузки в отсутствии внешнего магнитного поля. В другом случае измеряли деформацию образца без нагрузки под действием магнитного поля. Все измерения проводились при комнатной температуре. При малых силах тока деформация слегка возрастала. Однако при определенной интенсивности происходило резкое возрастание деформации. При уменьшении тока происходило сокращение образца. При наложении неоднородного магнитного поля происходило смещение нижнего конца геля и наблюдалось удлинение до 40 % от исходной длины. [2]

Для магнитоупругих свойств феррогеля было характерно проявление гистерезиса, который характеризует процессы расширения – сжатия, то есть кривые нагрузки и разгрузки не совпадали. Наблюдаемое явление гистерезиса не являлось следствием известного магнитного гистерезиса ферромагнитных материалов, так как, согласно проведенным измерениям феррогели не проявляли магнитный гистерезис вообще. [2]

По результатам исследования в работе [2] были получены кривые намагничивания феррогелей. Измерения проводили на основе так называемого нулевого метода. Измеряли разницу между наведенным напряжением вторичных обмоток в разных областях, и эта разница была пропорциональна восприимчивости образца феррогелей. [2]

Из зависимости восприимчивости от магнитного поля была определена кривая намагничивания с помощью численного интегрирования. Были измерены два цикла и было установлено, что магнитного гистерезиса не наблюдалось. Этот важный результат показывает, что в образце феррогеля не было остаточной намагниченности. [2]

В работе [3] исследовали феррогели на основе поливинилового спирта чувствительные к неоднородному магнитному полю. Гели синтезировали в форме цилиндров. Образец геля подвешивали в воде между полюсами электромагнита. Измерения проводили с изменением силы тока от 0 до 10 А при постоянном напряжении 40 В. При наложении магнитного поля на феррогель происходило мгновенное искажение его формы и исчезало при снятии поля. Напряженность магнитного поля между полюсами электромагнита составляла 840 мТл. [4, 3]

Было обнаружено, что в однородном магнитном поле феррогель не испытывал никаких изменений. Изменение формы образца геля наблюдалось при воздействии неоднородного магнитного поля. Когда феррогель помещается в градиент магнитного поля, силы действуют на частицы и магнитные взаимодействия усиливаются. Магнитное поле притягивает частицы, и диспергирующая жидкость вместе с полимерной сеткой движется вместе с частицами. При наложении поля с силой тока 1.4 А происходило удлинение геля, причем чем выше концентрация магнитных частиц в геле, тем больше удлинение образца. Сжатие образца наблюдалось при 0.8 А. [4]

В работе [5] синтезировали феррогели в виде сфер на основе поли (N-изопропилакриламида) (сокращенно NIPA) наполненного магнитными частицами магнетита. Гели NIPA являются термочувствительными, они хорошо реагируют на изменение температуры изменяя при этом свой объем. Такие гели часто используются для иммобилизации ферментов и как носители определенных функциональных групп, важных для биохимических или биомедицинских приложений. [5] Были получены кривые намагничивания гелей при комнатной температуре. Магнитные измерения проводились в магнитометре с вибрирующим образцом. Для этого образец геля подвешивали на медный держатель и заставляли равномерно вибрировать в воздушном пространстве между катушками однородное поле которых составляло 14 мТл.

Были проведены визуальные наблюдения феррогелевых сфер. Несколько гелевых магнитных сфер NIPA были помещены в чашке Петри случайным образом. Было

обнаружено, что без воздействия внешнего магнитного поля сферы не притягиваются друг к другу, и как следствие, они не образуют агрегатов. Это свидетельствовало о том, что образцы не имели остаточной намагниченности. При помещении этих гелей в однородное магнитное поле, происходит поляризация образцов и в них создается магнитный момент, который направлен параллельно приложенному магнитному полю. Такое взаимодействие индуцированных магнитных диполей приводит к образованию цепочек. При выключении поля, индуцированный магнитный момент гелей исчезает [5].

Феррогели NIPA проявляют явление магнитофореза, что является результатом магнитофоретической силы, направленной по градиенту напряженности магнитного поля. Отмечено, что при наложении однородного магнитного поля феррогелевые сферы образуют выпрямленную цепочечную структуру, тогда как в неоднородном поле шарики собираются за счет магнитофоретической силы, направленной на максимальную напряженность поля. [5]

Чувствительные к магнитному полю мягкие магнитные материалы с настраиваемыми магнитными свойствами были изучены в работе [10]. Цель данной работы [10] заключалась в синтезе гелей на основе поли (диметилсилоксана) (ПДМС) со случайно распределенными частицами карбонильного железа и установлении влияния внешнего магнитного поля на модуль упругости. Модуль магнитных образцов измеряли в однородном магнитном поле при комнатной температуре. Магнитное поле направляли либо перпендикулярно, либо параллельно образцу. При наложении магнитного поля и увеличении концентрации наполнителя происходило небольшое увеличение модуля упругости геля [10].

В случае ориентирования перпендикулярно магнитному полю образец помещали между двумя полюсами и механическое напряжение, перпендикулярное магнитному полю, было измерено перемещением серебряного стержня, подключенного к измерительному датчику. Зазор между полюсами составлял 40 мм. Зависимость напряжения от деформации была измерена при наложении однородного магнитного поля от 0 до 400 мТл. Наблюдалось небольшое увеличение модуля упругости геля при малых значениях поля до 30 мТл, но при более высоком значении поля более 30 мТл модуль значительно увеличивался. [10]

В случае когда деформация была параллельна магнитному полю для создания магнитного поля использовали катушку. В этом случае измерение зависимости от деформации производили при напряженности магнитного поля от 0 до 100 мТл. Модуль упругости возрастал с увеличением магнитного поля, однако изменение модуля было незначительно [10].

В работе [7] изучали упругий отклик феррогелей на электрическое поле. Были

приготовлены поли (диметилсилоксановые) гели (PDMS) со случайным распределением частиц TiO_2 . [7, 19] Образцы цилиндрической формы вертикально подвешивали в силиконовом масле между парой параллельных пластин медных электродов. При включении внешнего электрического поля наблюдался сильный и быстрый изгиб образца в сторону катода. Такое поведение образца было обратимым, когда положительный и отрицательный электроды чередовали. При наложении поля с постоянным током образец геля постепенно изгибался к катоду. Экспериментальные результаты показали, что при наложении внешнего электрического поля гель накапливает положительные заряды, за счет чего и наблюдался сильный прогиб образца. [7]

Магнитострикцию (магнитодеформацию) феррогелей на основе сополимера акриламида и акриловой кислоты наполненных магнитными частицами феррита стронция и магнетита изучали в работе [83]. Относительное изменение размеров образцов гелей рассматривали в направлении магнитного поля и поперек его в зависимости от объемного соотношения наполнителя и полимера. И для феррита стронция, и для магнетита при относительно небольшом содержании магнитной фазы в сетке феррогеля наблюдалась положительная магнитострикция – удлинение образца в направлении магнитного поля и его сокращение в поперечном направлении. Такой характер поведения эластичного магнитного материала в однородном поле полностью отвечал классическому рассмотрению деформирования однородно намагниченной сплошной среды. [83]

Однако при увеличении степени наполнения происходила инверсия влияния магнитного поля. Гели, содержащие более 15 об. % магнитного наполнителя по отношению к полимеру, сокращали свой линейный размер в направлении силовых линий внешнего магнитного поля и утолщались в перпендикулярном направлении, т. е. для них проявлялась отрицательная магнитострикция. [83]

Так же было обнаружено, что полимерная сетка под влиянием магнитного взаимодействия диспергированных частиц друг с другом и с внешним полем изменяла свой объем – сжималась при небольшом содержании магнитного наполнителя и увеличивала свой объем при увеличении степени наполнения. В области относительно небольшого содержания магнитных частиц наблюдалось сжатие феррогеля в магнитном поле, которое было сопряжено с положительной магнитострикцией. [83]

1.3 Биомедицинские аспекты использования феррогелей

В области биомедицины феррогели находят самое разнообразное применение. Наибольшее число исследований ведется в двух направлениях – это доставка лекарств и

гипертермия. [73] Возможность контролировать форму магнитных гелей привела к появлению ряда новых приложений. Среди них доставка лекарств, стратегии лечения рака (гипертермия), активация и транспортировка.

Контролируемое высвобождение лекарства, осуществляемое с помощью реагирующих на раздражители полимерных устройств, привлекло огромное внимание, поскольку оно обеспечивает несколько преимуществ по сравнению с традиционными способами доставки лекарств к очагам воспаления. Основные преимущества включают лучшую эффективность доставки и локализованную терапию [74, 91]. Используя эти преимущества, был успешно проведен ряд исследований с целью интеграции активных молекул лекарственного средства и материалов для высвобождения лекарственного средства. Ряд исследований был проведен для проверки реакций на определенные раздражители, такие как температура, pH, электрическое поле, механический сигнал и ультразвук [73].

Феррогели вызывают интерес к высвобождению лекарственных веществ, запускаемому магнитным полем [73]. Из-за своей чувствительности как к магнитному полю, так и к температуре термочувствительные полимерные магнитные материалы открывают широкие возможности для создания системы адресной доставки лекарств, которая считается безопасным и эффективным способом тканеспецифичного высвобождения лекарств.

Относительно недавно достижения в области нанотехнологии привели к исследованию магнитных наночастиц, которые можно нагревать под действием магнитного поля с переменным током. Гипертермия — это процесс выделения тепла, в частности, при лечении рака этот термин используется для обозначения лечения, основанного на выделении тепла в месте опухоли. Такой подход предполагает повышение температуры локального окружения опухоли, приводящая к изменению физиологии больных клеток, что в конечном итоге приводит к клеточной смерти (апоптозу). Этот метод лечения дополняет доступные в настоящее время методы лечения, включая химиотерапию, лучевую терапию, хирургическое вмешательство, генную терапию и иммунотерапию рака. Задача такого лечения состоит в том, чтобы нагреть только опухолевые клетки, не повреждая здоровые ткани. Из них в последние годы большое внимание уделяется магнитной гипертермии. [73, 92]

Рассмотрим несколько последних работ [93, 94, 95, 96, 97] с достижениями в области биомедицины.

В работе [93] были приготовлены двухфазные феррогели, содержащие магнитные частицы оксида железа, способные вызывать большие деформации и инициировать

высвобождение даже при небольших размерах геля. Авторы получили активный пористый каркас, который демонстрирует большие деформации и повышенное высвобождение биологических агентов при умеренных магнитных полях. Получение двухфазных феррогелей, включающих меньшее количество оксида железа, позволял потенциально повысить биосовместимость, увеличить пористость и улучшить механические свойства, по сравнению с однофазными феррогелями имеющих небольшие размеры образца, оптимальные для имплантации. Согласно недавним результатам, относящимся к способности материала доставлять лекарства и клетки, ожидается, что они найдут широкое применение в областях тканевой инженерии и регенеративной медицины. [93]

Целью работы [94] было получить магниточувствительный феррогель путем гамма-облучения смеси поли (этиленгликоль) / метакриловая кислота в присутствии частиц Fe_3O_4 . Было изучено высвобождение витамина B_{12} из феррогелей в отсутствие магнитного поля и при наложении магнитного поля. Авторы проанализировали влияние нескольких параметров, таких как влияние соотношения метакриловой кислоты, температуры, pH и магнитного поля, на набухание и характер высвобождения витамина B_{12} . Они продемонстрировали, что высвобождение витамина B_{12} значительно увеличилось при воздействии магнитного поля. Полученные результаты позволяют предположить, что приготовленный гель на основе сополимера поли (этиленгликоль) / метакриловая кислота можно рассматривать как магниточувствительную систему доставки лекарств. [94]

В работе [95] использовали два разных метода для получения феррогелей: соосаждение магнетита *in situ* и добавление ранее синтезированных наночастиц, покрытых хитозаном, в чистую матрицу. В обоих случаях сшивание проводили замораживанием-оттаиванием. Существенно различное поведение адсорбции (с использованием в качестве модельного белка: бычьего сывороточного альбумина, BSA) было обнаружено при использовании обоих вышеупомянутых гелей. Это было связано с разными механизмами связывания БСА с феррогелевой матрицей. Следовательно, биоматериалы, потенциально полезные для доставки лекарств, а также в области очистки белков, могут быть получены относительно простым, нетоксичным и экономичным способом. [95]

Была проведена работа [96] по синтезу биосовместимого феррогеля на основе салепа наполненного суперпарамагнитными наночастицами оксида железа. Салеп (от араб. саалаб) представляет собой высушенные молодые корневые клубни растений семейства орхидных: многих видов ятрышника, любки двулистной и др.) [23]. Авторами были получены наночастицы диаметром 8 нм с узким распределением по размерам и с суперпарамагнитным большим намагничиванием насыщения при комнатной температуре. Особенностью полученных материалов были регулируемые свойства набухания в

зависимости от внешнего магнитного поля, температуры и pH. Более того, этот феррогель продемонстрировал способность высвобождать деферасирокс при $\text{pH} = 7$ посредством нефиковского механизма диффузии. Деферасирокс (Exjade, ICL670) представляет собой N-замещенный бисгидроксифенил-триазол, который был выбран из более чем 700 соединений в рамках рациональной программы разработки лекарств. Он представляет собой новый класс тридентатных хелаторов железа с высокой специфичностью к железу. [98] Исследование цитотоксичности *in vitro* показало, что синтезированный образец был нетоксичен. [96]

В качестве нового подхода к лечению рака в работе [97] были приготовлены новые pH-чувствительные феррогели. Было изучено влияние магнитного поля на набухание и доставку лекарства. Приготовленные гели основаны на мономерах N, N-диметилакриламида, полимеризованных в присутствии гидрохлорида метакриловой кислоты или 2-аминоэтилметакрилата, содержащих магнитные наночастицы. Авторы изучили влияние состава полимерной матрицы и воздействия магнитного поля на набухание и высвобождение лекарств при нескольких pH, наблюдая за свойствами феррогелей под действием магнитного поля. Было обнаружено, что набухание геля зависело как от pH, так и от состава сетки. Кроме того, образцы с высвобождением 5-фторурацила показали эффективную модуляцию лекарственного средства при наложении магнитного поля. Наиболее важным результатом этой работы стало то, что готовые феррогели могут быть технологически применимы в качестве устройств для контролируемой доставки лекарств. [97]

1.4 Постановка задачи работы

Как следует из главы 1, представляющей собой аналитический обзор литературы, в последние годы в физической химии высокомолекулярных соединений особое внимание уделяется созданию «умных» материалов, состоящих из полимерной матрицы наполненной магнитными порошками различной химической природы. Создание таких материалов, сочетающих в себе свойства полимерной матрицы и магнитного наполнителя, позволяет существенно расширить область их применения. Исследование магнитных материалов, состоящих из полимерной матрицы, заполненной магнитными порошкообразными частицами, является актуальным направлением в области физической химии.

Композиционные материалы, состоящие из достаточно жестких полимерных матриц, наполненных магнитными частицами, относят к магнитными эластомерами. Эти материалы успешно используются в качестве постоянных магнитов, магнитопроводов,

соединительных и фиксирующих элементов во многих областях. Магнитные эластомеры обладают низкой гибкостью и практически не меняют своих размеров, формы и упругих свойств в присутствии внешнего магнитного поля. [10]

Феррогели относятся к разновидности магнитных эластомеров. Они состоят из мягких наполненных жидкостью гелевых матриц со встроенными в них магнитными частицами [60, 61, 62]. Феррогели или магнитонаполненные гидрогели ввиду наличия растворителя в полимерной матрице (до 90% от общей массы) значительно мягче ферроэластов и могут быть синтезированы из биосовместимых компонентов, поэтому основной сферой применения магнитных гелей является биотехнология и медицина. [73, 74, 75]. Феррогели способны изменять свои характеристики под действием внешних факторов. Такими факторами может служить растворитель, а также воздействие магнитного поля. Феррогели являются перспективными и актуальными *smart materials* и представляют особый интерес с точки зрения медицины, биоинженерии и биотехнологии.

Имеющиеся в литературе работы по синтезу и изучению свойств магнитных гелей достаточно разнородны [1-19]. В основном, наиболее плодотворно изучением феррогелей занимались группы под руководством Zrinyi, Fillipsei (Венгрия) [1-19] и группа Perchinski, Galicia (Франция) [20-22]. Исследованы физические свойства и реакция на механические воздействия магнитных гелей и эластомеров на основе полидиметилсилоксана, поливинилового спирта, полиакриламида, поли (N-изопропилакриламида). Однако, полученные данные по свойствам изученных систем сложно соотносить между собой, поскольку эти системы различаются по химической природе, степени сечтатости и составу. Химический состав полимерной сетки феррогелей различен в разных работах, что затрудняет сопоставление полученных результатов. Во многих случаях исследуются только выборочные свойства феррогелей, что не позволяет представить общую физико-химическую картину взаимосвязи их структуры и свойств.

В этой связи в рамках данной работы была поставлена цель возможно более подробного и комплексного рассмотрения феррогелей одной химической природы в рамках широкого круга физико-химических аспектов, начиная с синтеза, включая вопросы межмолекулярных и межфазных взаимодействий и завершая магнитомеханическими свойствами. В качестве полимерной матрицы был взят полиакриламид – широко используемый биосовместимый синтетический полимер. В качестве магнитного наполнителя были взяты частицы оксида железа разной природы, частицы металлического железа и никеля.

В рамках поставленной цели решались следующие конкретные задачи:

- Исследование условий синтеза феррогелей на основе полиакриламида с внедренными магнитными частицами различной дисперсности, изучение физико-химических закономерностей стабилизации и устойчивости суспензий исследуемых магнитных частиц, применяемых в синтезе феррогелей.
- Синтез феррогелей с разной степенью содержания магнитных частиц и с разной степенью химической сшивки, а также феррогелей с физической и комбинированной сеткой на основании установленных закономерностей стабилизации магнитных суспензий, обеспечивающих разнообразие их состава и свойств.
- Термодинамические исследования молекулярных и межфазных взаимодействий полиакриламидной матрицы с водой и магнитными наполнителями: FeOx , Fe_3O_4 , Fe , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Ni и Ni@C .
- Исследование влияния магнитных наночастиц на степень набухания феррогелей, на объемный эффект сжатия и набухания феррогелей на основе полиакриламида при изменении качества растворителя.
- Изучение упругих свойств феррогелей в зависимости от степени наполнения магнитными наполнителями в том числе под действием постоянного однородного магнитного поля.
- Установление закономерностей влияния постоянного однородного магнитного поля на деформацию феррогелей в зависимости от природы полимерной сетки геля.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Магнитные материалы – наполнители феррогелей

Магнитные наполнители, использованные в работе, по своей дисперсности состояли как из наноразмерных частиц, так и частиц микронного размера.

Наночастицы были предоставлены лабораторией импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН. Они были синтезированы двумя методами:

- 1) электрического взрыва проволоки (ЭВП) [99, 100];
- 2) лазерного испарения образца (ЛИ) [101, 102]

Метод ЭВП основан на испарении частиц металлической проволоки под действием электрического импульса большой мощности в инертной атмосфере. Дальнейшая конденсация расширяющихся паров металла приводит к образованию сферических МНЧ. Конденсация в инертной атмосфере приводит к образованию металлических наночастиц, конденсация в окислительной атмосфере – к образованию наночастиц оксидов металлов. ЭВП - экологически безопасный метод, обеспечивающий производительность до 500 г/ч. Данный метод обеспечивает изготовление сферических МНЧ при правильно подобранных условиях для многих материалов. Методом ЭВП были синтезированы исследованные в работе наночастицы железа (Fe) и никеля (Ni).

Также методом ЭВП были синтезированы магнитные наночастицы никеля в углеродной оболочке (Ni@C). В этом случае в инертный газ ЭВП установки добавляли газообразный бутан. В результате высокотемпературного разрушения углеводорода на поверхности частиц формировалась углеродная оболочка. Содержание углерода в нанопорошке Ni@C составляло 2% (мас.), толщина углеродной оболочки составляла 4-6 нм.

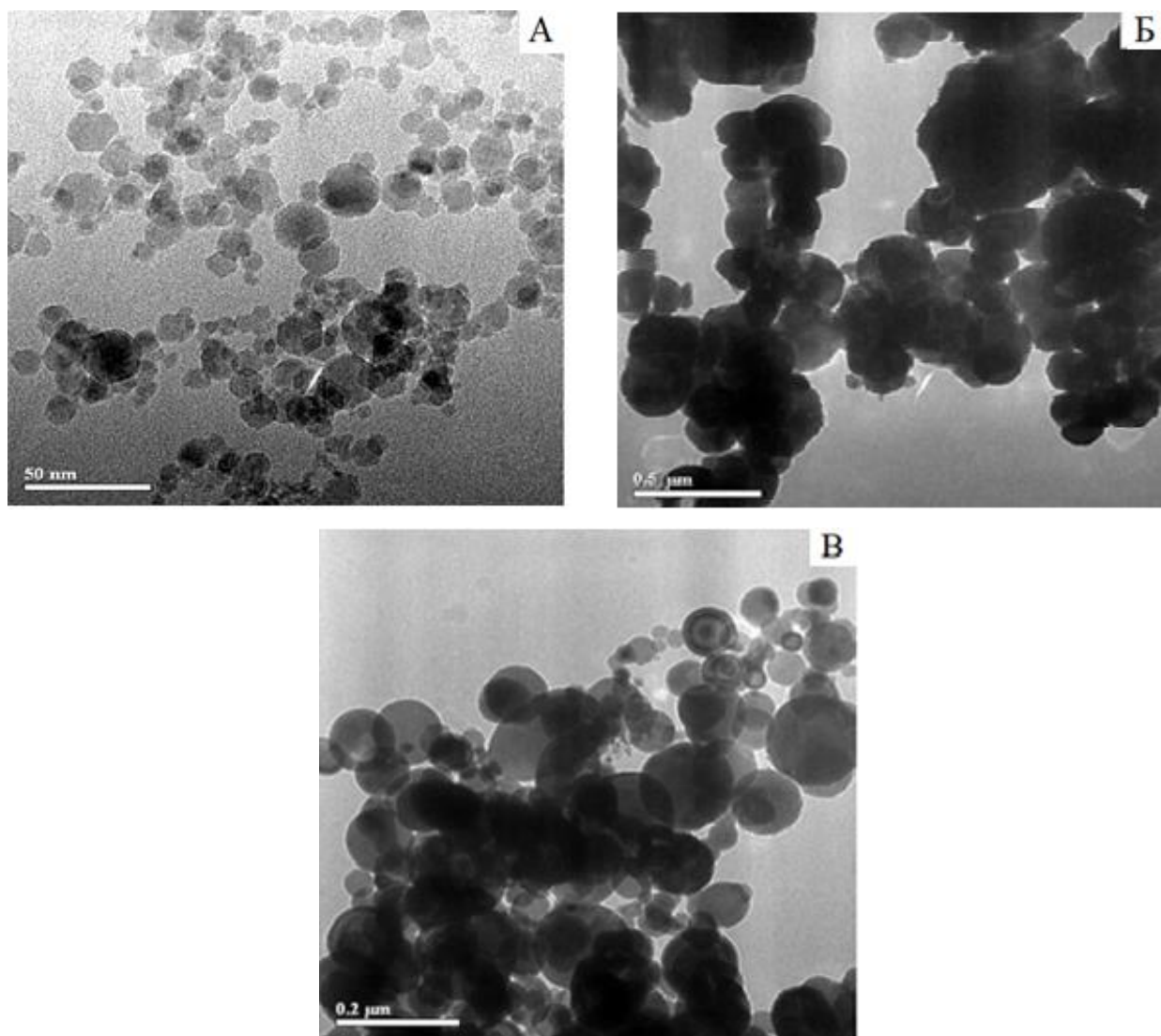
Метод ЛИ основан на испарении материала мишени лазерным пучком большой мощности. Используется мишень из прессованного оксида металла. При охлаждении паров материала в газовой фазе, происходит конденсация однородных сферических частиц, в циркулирующем потоке газа, который охлаждает пар и предотвращает агломерацию частиц. Основы метода ЛИ для получения оксидных МНЧ описаны в литературе [103, 104, 105]. Методом ЛИ были синтезированы исследованные в работе наночастицы маггемита FeOx.

Магнитные наполнители с частицами микронных размеров представляли собой коммерческие продукты. Так был использован порошок магнетита (Fe₃O₄), производства

Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA, и порошок гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ – ГФС), производства ОЛКОН (Кинешма, РФ).

Электронные микрофотографии исследуемых порошков FeOx , Fe_3O_4 , Fe , Ni и Ni@C позволяющие судить о форме частиц наполнителя, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEOLJEM 2100, показаны на рисунке 2.1. На рисунке 2.2 представлена электронная микрофотография микронных частиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученная на сканирующем электронном микроскопе Karl-Zeiss LEO982.

Из рисунков 2.1 и 2.2 видно, что наночастицы FeOx , Fe , Ni и Ni@C ; имели сферическую форму, были не агломерированы и их размер был в пределах нанометрового диапазона размеров. Микрочастицы Fe_3O_4 имели неправильную форму близкую к сферической, а микрочастицы ГФС имели форму неправильных многогранников.



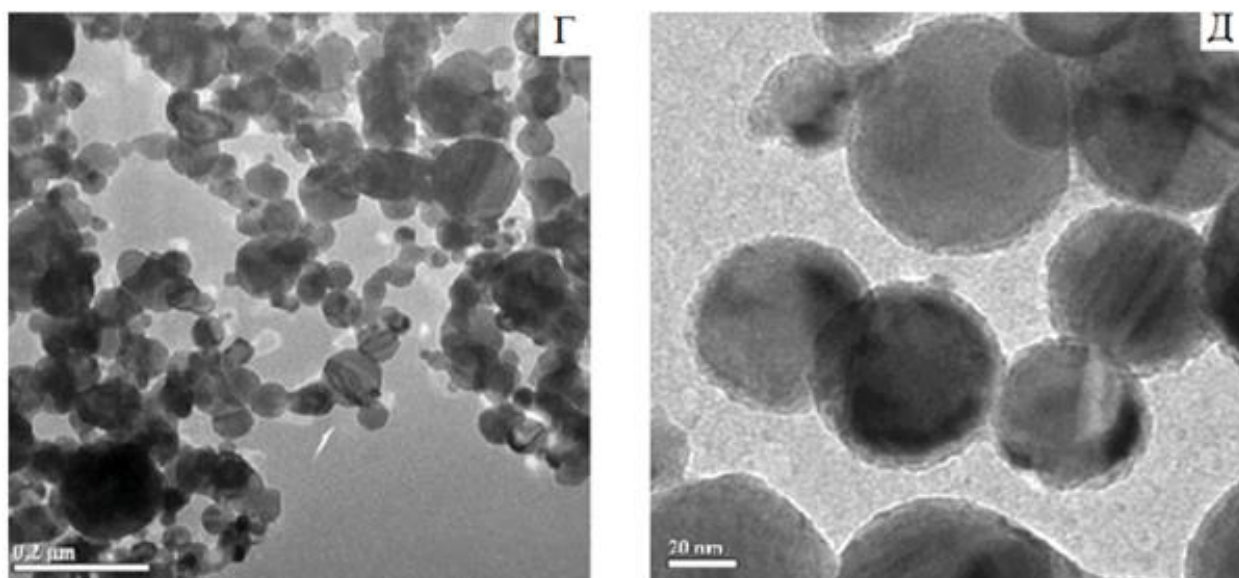


Рисунок 2.1 – Электронные микрофотографии: А - наночастиц FeOx ; Б - микрочастиц Fe_3O_4 ; В - наночастиц железа; Г - наночастиц Ni; Д - наночастиц Ni@C. Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM2100

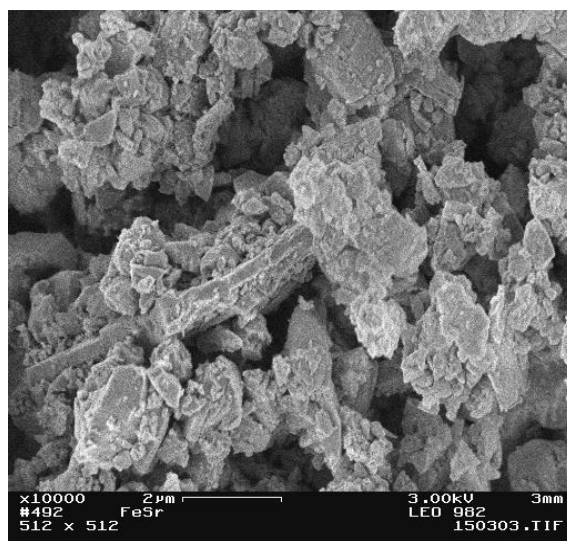


Рисунок 2.2 – Электронная микрофотография микронных частиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученная на сканирующем электронном микроскопе Karl-Zeiss LEO982

Для исследуемых магнитных частиц проводили рентгеноструктурный анализ (РФА) с использованием дифрактометра Bruker D8 DISCOVER, работающего при 40 кВ и 40 мА с излучением $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). РФА-дифрактограммы приведены на рисунке 2.3.

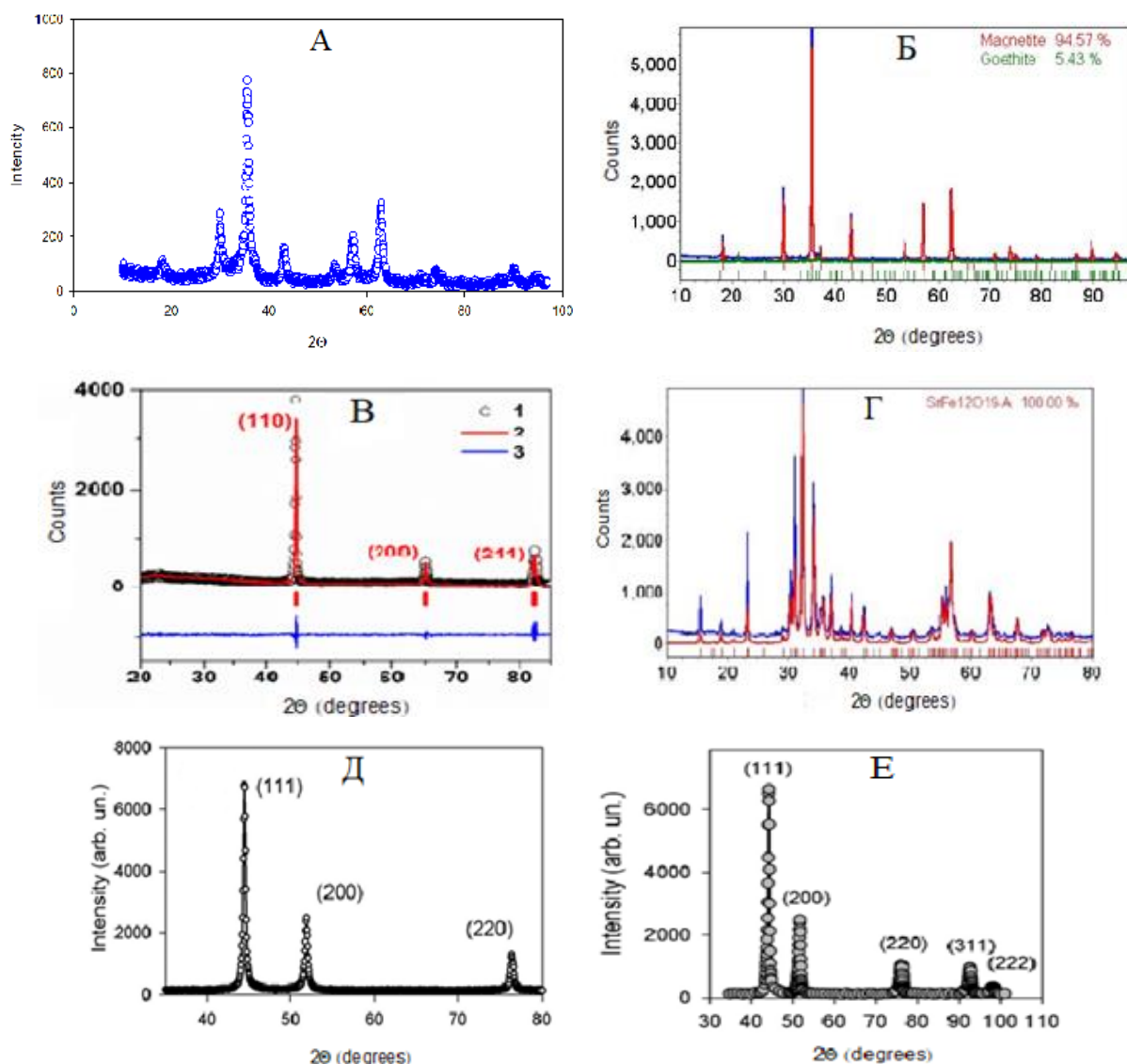


Рисунок 2.3 – РФА-диффрактограммы магнитных частиц: А) FeOx; Б) Fe₃O₄; В) Fe; Г) SrFe₁₂O₁₉; Д) Ni; Е) Ni@C

По данным РФА наночастицы FeOx содержали 100 % маггемита (γ – Fe₂O₃); наночастицы Fe содержали 100% кубическую фазу. Структурная характеристика МНЧ Ni и Ni@C показала, что эти наночастицы очень похожи, несмотря на наличие осажденного углеродного слоя на поверхности МНЧ Ni@C и металлическая фаза представляла собой 100% кубической фазы никеля. Микропорошок Fe₃O₄ содержал 94.6% фазы магнетита (решетка шпинели) и 5.4% фазы гётита (FeO(OH)); Кристаллическая структура микрочастиц ГФС содержала 80% (SrFe₁₂O₁₉), 17% (Fe₂O₃) и 3% (SrO₂).

Магнитные свойства исследуемых наполнителей были исследованы методом вибрационной магнитометрии. На рисунке 2.4 приведены кривые магнитного гистерезиса для исследованных в работе дисперсных магнитных порошков. Параметры данных кривых – намагниченность насыщения и коэрцитивная сила приведены в таблице 2.1. Согласно

этим данным порошки Fe и FeO_x, Fe₃O₄, Ni, Ni@C относятся к магнитомягким материалам с малой коэрцитивной силой, а порошок SrFe₁₂O₁₉ – к магнитотвердым материалам с большой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью.

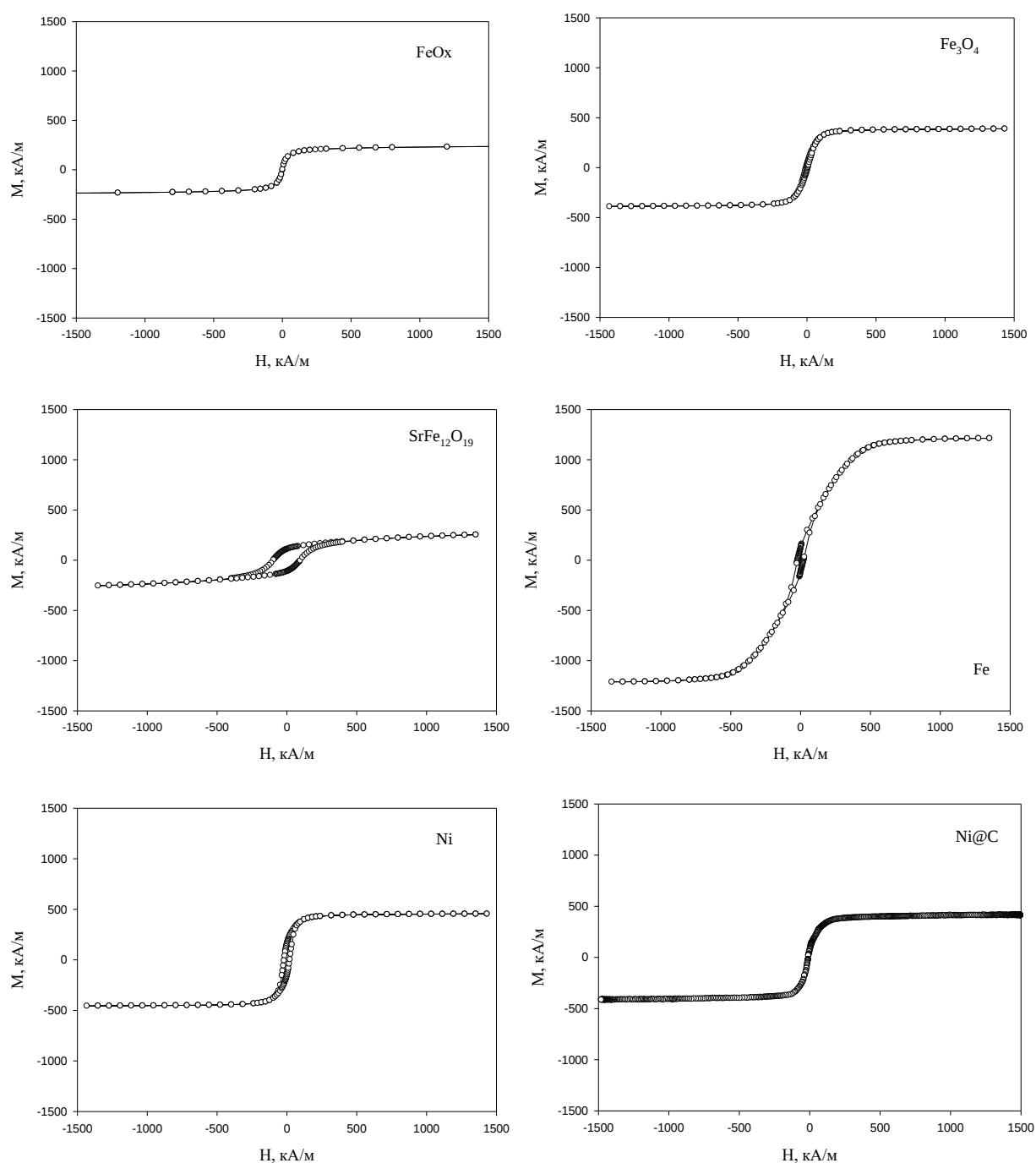


Рисунок 2.4 – Петли магнитного гистерезиса для МНЧ FeO_x; Fe₃O₄; Fe; SrFe₁₂O₁₉; Ni и Ni@C

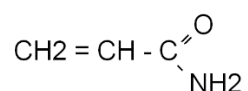
Сводные характеристики магнитных наполнителей представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики магнитных порошков

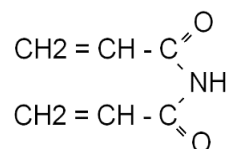
Частицы	Плотность, г/см ³	Форма (эл.микр.)	Фазовый состав (РФА)	S _{уд} , м ² /Г	d _{ср} , нм	M _s [*] , кА/м	H _c ^{**} , кА/м
FeO _x	4.6	Сфера	100 % маггемита (γ – Fe ₂ O ₃)	46.0	19.6	253	7.9
Fe ₃ O ₄	4.6	Округлая	94.6% фазы магнетита (решетка шпинели) 5.4% фазы гётита (FeO(OH))	6.9	190.0	252	0.2
SrFe ₁₂ O ₁₉	4.9	Неправильный многогранник	80% (SrFe ₁₂ O ₁₉) 17% (Fe ₂ O ₃) 3% (SrO ₂)	3.9	314.0	319	270.0
Fe	7.8	Сфера	100% кубическая фаза Fe	9.0	65.8	1213	22.0
Ni	8.9	Сфера	100% кубическая фаза Ni	12.6	58.0	454	20.7
Ni@C	8.9	Сфера		10.8	62.0	339	7.7
*M _s - намагниченность насыщения.							
**H _c - коэрцитивная сила.							

2.1.2 Синтез гидрогелей и феррогелей на основе полиакриламида

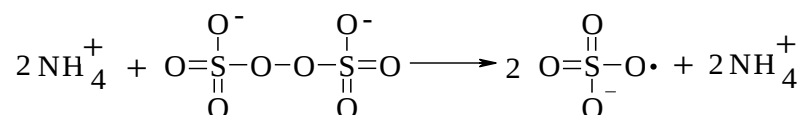
Синтез гидрогелей проводили методом радикальной полимеризации в водном растворе. Мономером служил акриламид (АА) производства PANREAC QUIMICA SA (Испания):



Сшивающим агентом был метилendiакриламид (МДАА) производства MERCK (Германия):

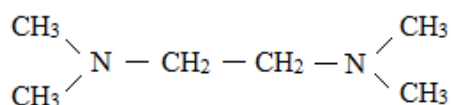


В качестве инициатора был использован 48 мМ раствор пероксодисульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ («чда» по ГОСТ 20478-75), схема распада которого приведена ниже:



Следует особо отметить, что персульфат аммония является веществом нестойким в хранении и при доступе паров воды постепенно их окисляет до перекиси водорода, превращаясь в сульфат. Поэтому активность ПСА как инициатора сильно зависит от условий его хранения. В работе использовали «свежий» ПСА, произведенный в течение нескольких месяцев до начала работ, и хранившийся в запечатанной таре.

Для ускорения реакции полимеризации использовали катализатор TEMED ($\text{N,N,N}',\text{N}'$ -тетраметилэтилендиамин) производства Sigma Aldrich:



Реакцию полимеризации проводили при комнатной температуре. Для увеличения вязкости реакционной смеси вводили 10%-й раствор линейного полиакриламида (лПАА). Для синтеза гелей с химической сеткой использовали концентрацию мономера (АА) 0.6, 0.8, 1.6 и 2.7 М; с комбинированной сеткой – 0.58, 0.85 и 1.1 М. Гели получали со степенью сшивки 1:50 и 1:100. Полученные гели промывали дистиллированной водой в течение 14 дней, смена воды производилась через день.

Данная методика была использована в качестве базовой при синтезе феррогелей.

Синтез феррогелей с химической сеткой

Для синтеза феррогелей с магнитными наночастицами FeOx предварительно готовили базовую стабильную феррожидкость в воде. Для этого навеску FeOx диспергировали в воде при ультразвуковом воздействии с помощью процессора Cole-Parmer750. При этом обеспечивали электростатическую стабилизацию получаемой суспензии наночастиц. Закономерности стабилизации будут рассмотрены ниже в главе 3 диссертации. Стабильную суспензию подвергали центрифугированию (центрифуга Hermle Z383) со скоростью 10000 об/мин в течение 3 мин для отделения не разрушенных крупных

агрегатов наночастиц. Полученная базовая суспензия была агрегативно и седиментационно стабильна. На основе базовой феррожидкости готовили реакционную смесь для синтеза феррогелей, добавляя кристаллический ПАА, раствор сшивающего агента МДАА, раствор инициатора ПСА и воду. Для ускорения реакции полимеризации к суспензии добавляли несколько капель катализатора TEMED. Полимеризацию проводили при комнатной температуре в течение 15 минут. После чего гели выдерживали в течение 1 часа при 80 °С. После этого полученные феррогели перемещали в емкость с дистиллированной водой, для промывания гелей в течении двух недель со сменой воды 1 раз в двое суток.

При синтезе феррогелей с магнитными частицами Fe_3O_4 и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ГФС) микронных размеров и с магнитными частицами металлов Fe и Ni базовая суспензия частиц в воде была агрегативно и седиментационно не устойчива. Подробный анализ вопросов устойчивости магнитных частиц в суспензии дан далее в главе 3. Для обеспечения синтеза феррогелей с данными магнитными частицами в суспензию вводили водный раствор загустителя – линейного ПАА, который был синтезирован по следующей методике.

Для приготовления 10% водного линейного ПАА брали навеску мономера АА массой 11 г и растворяли ее в 100 мл дистиллированной воды. Отдельно готовили 0.67% водный раствор перекиси водорода H_2O_2 . Равные объемы этих двух растворов помещали в колбу с обратным холодильником и нагревали при перемешивании в течение 90 мин. при $T=100^\circ\text{C}$.

Для синтеза феррогелей с частицами Fe_3O_4 , ГФС, Fe и Ni предварительно диспергировали навеску частиц в малом объеме воды с использованием ультразвукового процессора. После чего вводили раствор загустителя – линейного ПАА и перемешивали, что обеспечивало приемлемую седиментационную устойчивость суспензии. В суспензии растворяли сухую навеску акриламида и добавляли водные растворы МДАА и ПСА. После окончательного перемешивания для ускорения реакции полимеризации к суспензии добавляли несколько капель катализатора TEMED. Полученная реакционную смесь переливали в цилиндрическую форму, в которой происходила быстрая (в течение нескольких минут) полимеризация. После потери текучести феррогели в формах оставляли в термостате на 1 час при $T=80^\circ\text{C}$. После этого полученные феррогели перемещали в емкость с дистиллированной водой для промывания гелей в течение двух недель при смене воды 1 раз в двое суток.

Феррогели с физической сеткой

Феррогели с физической сеткой были приготовлены на основе природного полисахарида – гуара (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, США). Среднюю молекулярную массу гуара определяли методом вискозиметрии с использованием констант Марка-Хаувинка $K = 3.7 \cdot 10^{-4}$, $a = 0.74$. Средняя молекулярная масса гуара составила $1.6 \cdot 10^6$ [106]. Известно, что гуар среди других полисахаридов образует физические гели в водных растворах даже при концентрации около 1%. Сетка таких гелей обеспечивается межмолекулярными водородными связями.

Исходный раствор гуара готовили путем интенсивного перемешивания порошка гуара в дистиллированной воде в течение 60 мин до достижения визуальной однородности. Затем раствор выдерживали при 90°C в течение 5 часов, охлаждали до комнатной температуры. Магнитные частицы диспергировали ультразвуком в небольшой порции воды. Полученную суспензию энергично перемешивали с раствором гуара для приготовления феррогеля. Массовая доля частиц в феррогеле составила 12.5%.

Феррогели с комбинированной физической и химической сеткой

Синтез феррогелей с двойной сеткой включал следующие этапы. Сначала при интенсивном перемешивании готовили 1%-ные водные растворы гуара или ксантана с последующим выдерживанием в течение 24 ч при комнатной температуре и фильтрованием для удаления макроскопической гелевой фракции. Природный полисахарид – ксантан (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, США) имел среднюю молекулярную массу $2.2 \cdot 10^6$ (вискозиметрия, константу Марка-Хаувинка: $K = 1.7 \cdot 10^{-6}$, $a = 1.14$ [106]). Растворы гуара и ксантана являются вязкоупругими при комнатной температуре и повышенных температурах благодаря образованию физической сети полисахаридных цепей. Затем навеску магнитного наполнителя диспергировали при интенсивном перемешивании в растворе загустителя. Благодаря физической сетке полисахарида частицы не выпадали в осадок. Затем к дисперсии добавляли акриламид, раствор сшивающего агента - МДАА и инициатора - ПСА. Реакционную смесь перемешивали, заливали в цилиндрическую полиэтиленовую форму и помещали в атмосфере аргона (для предотвращения ингибирования реакции кислородом) в термостат при 90°C. После синтеза феррогели вынимали из форм и выдерживали в избытке дистиллированной воды в течение двух недель с ежедневным обновлением для вымывания остаточного мономера, солей и линейных олигомеров ПАА.

2.1.3 Приготовление магнитонаполненных композитов на основе ПАА

Для измерения энтальпии взаимодействия магнитных наполнителей с ПАА готовили модельные композиты на основе линейного ПАА, синтезированного по методике, представленной выше.

Молекулярная масса ПАА была определена путем измерения вязкости растворов с использованием традиционного подхода [31]. Измерения проводили на вискозиметре Оствальда при 25 °С от более разбавленного раствора (0.2 г/дл) к более концентрированному (1 г/дл). Концентрационная зависимость приведенной вязкости была в зависимости от концентрации (рисунок 2.9). Значение характеристической вязкости для линейного ПАА составило 2.03. Молярная масса (М) была рассчитана с помощью уравнения Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}} \quad (2.1)$$

С учетом констант $\alpha=0.80$ и $K=0.63 \cdot 10^{-4}$ дл/г при температуре 25 °С молекулярная масса линейного ПАА составила – $3.6 \cdot 10^5$ г/моль.

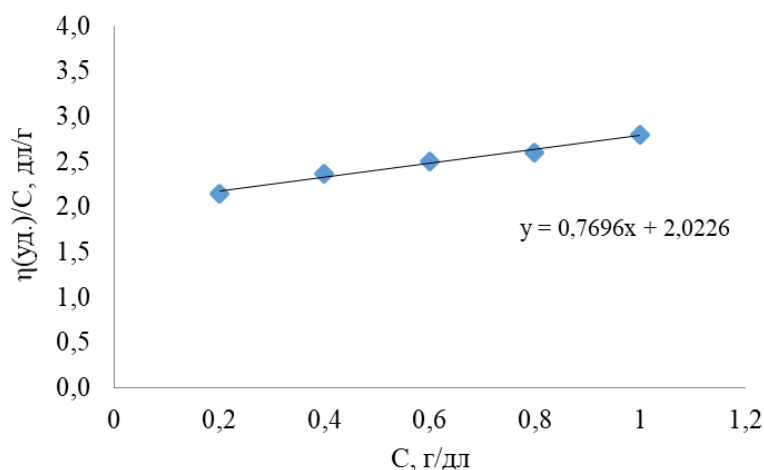


Рисунок 2.5 – Зависимость приведенной вязкости раствора ПАА от концентрации

Для получения композитов полученные растворы линейного ПАА (лПАА) смешивали с магнитными наполнителями (FeOx, Fe₃O₄, ГФС, Fe, Ni и Ni@C) в количестве от 10 % до 90 % по отношению к массе ПАА. Для того чтобы наполнитель хорошо перемешался с раствором полимера (лПАА) использовали совместное перетирание в ступке. Полученную суспензию помещали на тефлоновую подложку и высушивали до постоянной массы при T=80°С.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение равновесной степени набухания феррогелей

Для определения равновесной степени набухания гелей использовали гравиметрический метод. Измеряли массу равновесно набухшего образца геля, после чего его высушивали и измеряли массу сухого остатка. Гели высушивали при температуре 80 °С в течение 2 суток до постоянной массы. Значения равновесной степени набухания рассчитывали по формуле 2.2:

$$\alpha = \frac{m - m'}{m'} , \quad (2.2)$$

где α – равновесная степень набухания, m – масса набухшего геля, m' – масса высушенного геля.

Использование уравнения 2.2 для феррогелей, наполненных твердыми частицами приводит к эффективному значению степени набухания, которая учитывает, как полимерную сетку, так и наполнитель. Для расчета степени набухания только полимерной матрицы (α') вводили поправку на содержание наполнителя в высушенном геле. Значения степени набухания полимерной матрицы рассчитывали по формуле 2.3:

$$\alpha' = \alpha * (1 + y) , \quad (2.3)$$

где y – масса наполнителя, приходящаяся на единицу массы полимерной сетки. Для гидрогелей $\alpha = \alpha'$.

2.2.2 Измерение модуля упругости феррогелей

Для измерения модуля упругости полученных полимеров использовали специальную установку, представленную на рисунке 2.6. Установка состоит из цилиндра с легко ходящим поршнем, где трением поршня о стенки цилиндра можно было пренебречь и видеорегистрирующей системы Levenhuk Zoom&Joy. Измерения проводили без магнитного поля (как показано на рис. 2.6) и под воздействием магнитного поля (рис. 2.7).

Модуль упругости без магнитного поля изучали следующим образом: от каждого геля отрезали цилиндрический образец высотой 1 см и помещали его на подставку 2 в цилиндр так, чтобы высота образца была нормальна к основанию цилиндра. Далее измеряли высоту образца геля между подставкой 2 и поршнем, с помощью видеорегистрирующей камеры 4. Затем постепенно нагружали образец, помещая на верхнее основание поршня 1 разновесы массой 1, 2 - 10 г. После каждой нагрузки фотографировали образец геля, затем

полученные фотографии были обработаны с помощью компьютерной программы MicroCapture.

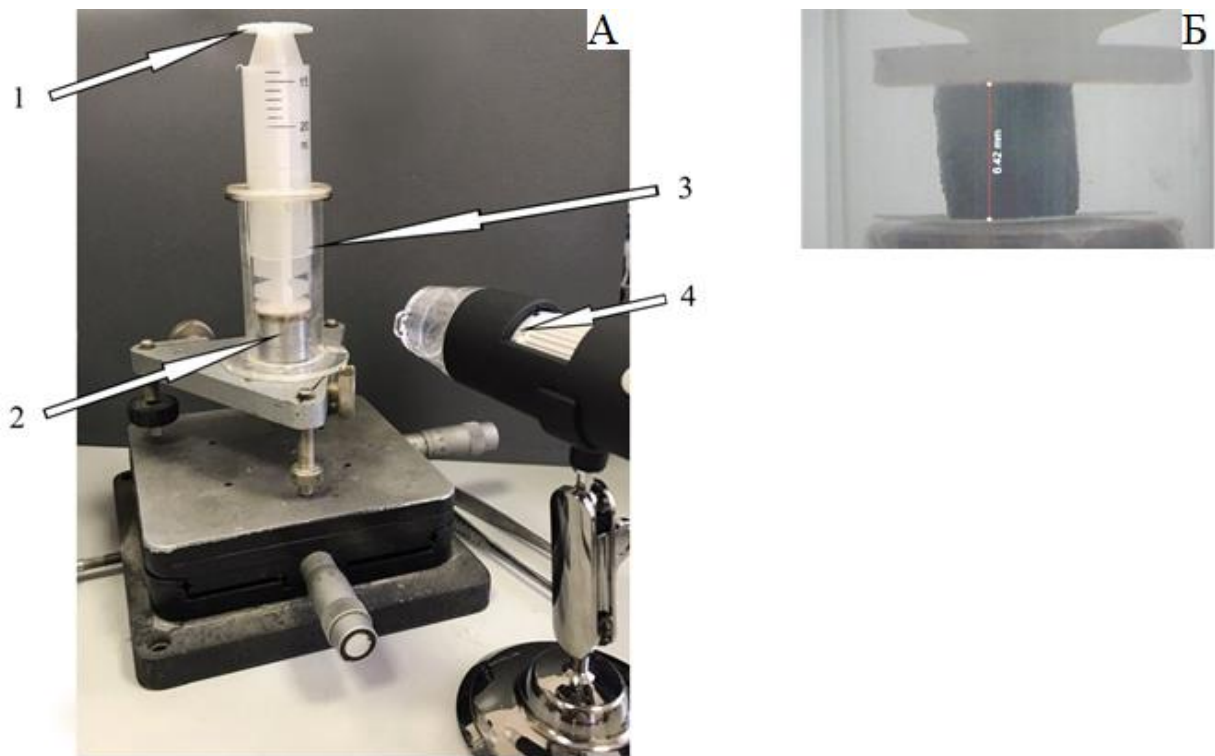


Рисунок 2.6 – А: Внешний вид установки для измерения модуля упругости: 1 - подставка для груза, 2 - подставка для образца, 3 - стеклянный цилиндр с поршнем, 4 - регистрирующая камера; Б: Образец феррогеля помещенный в установку

Измерения во внешнем магнитном поле проводились с помощью водоохлаждаемых катушек Гельмгольца, последовательно включенных в источник питания (рис.2.7). Катушки были разделены промежутком 4.5 см и располагались либо вертикально, либо горизонтально. Источник питания работал в режиме регулирования тока до 5 А силы постоянного тока. Механические измерения проводились при магнитном поле 165, 220 и 275 Э. Направление сжатия всегда было вертикальным, а направление поля было либо вертикальным (параллельным сжатию), либо горизонтальным (перпендикулярным сжатию) в зависимости от ориентации катушек Гельмгольца.

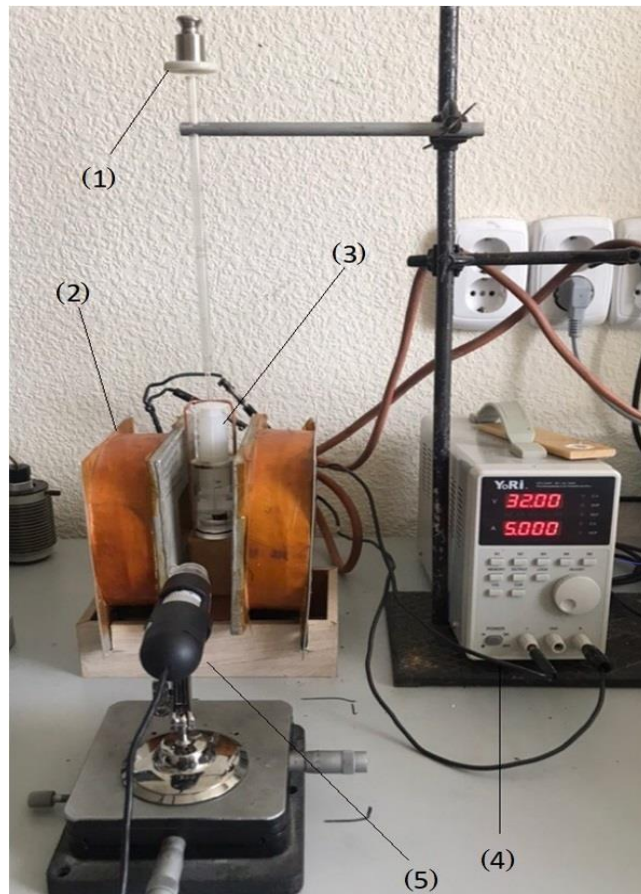


Рисунок 2.7 – Лабораторная установка для измерения модуля упругости в однородном магнитном поле: (1) опора для нагрузки, (2) водоохлаждаемые катушки Гельмгольца, (3) стеклянный цилиндр с поршнем, (4) источник питания с амперметром, (5) оптическая записывающая камера

2.2.3 Магнитные измерения

Для определения изменения линейных размеров гелей в магнитном поле использовали установку, представленную на рисунке 2.8. Установка состоит из постоянной магнитной системы, обеспечивающей однородное магнитное поле и видеорегирующей системы EVS color VEC-545-USB. Величина магнитного поля внутри магнитной системы составила 420 мТл (Тесламетр ТХ-4) Конструкция магнитной системы обеспечивала однородность магнитного поля в аксиальном и поперечном направлении в центральной зоне объемом 1 см³.

Измерения проводили следующим образом: образец равномерно набухшего наполненного геля помещали в кювету с водой, которую помещали в постоянное магнитное поле. Изучали изменение линейных размеров геля вдоль линий магнитной индукции и поперек них. Для этого проводили фотографирование образца до воздействия на него магнитного поля и периодически после помещения в магнитное поле. Затем

полученные фотографии были обработаны с помощью компьютерной программы. В качестве количественной характеристики формы геля рассматривали l – ширину образца (перпендикулярно линиям магнитной индукции), h – его высоту (параллельно линиям магнитной индукции) и отношение длины геля к ширине – фактор анизотропии формы: h/l .

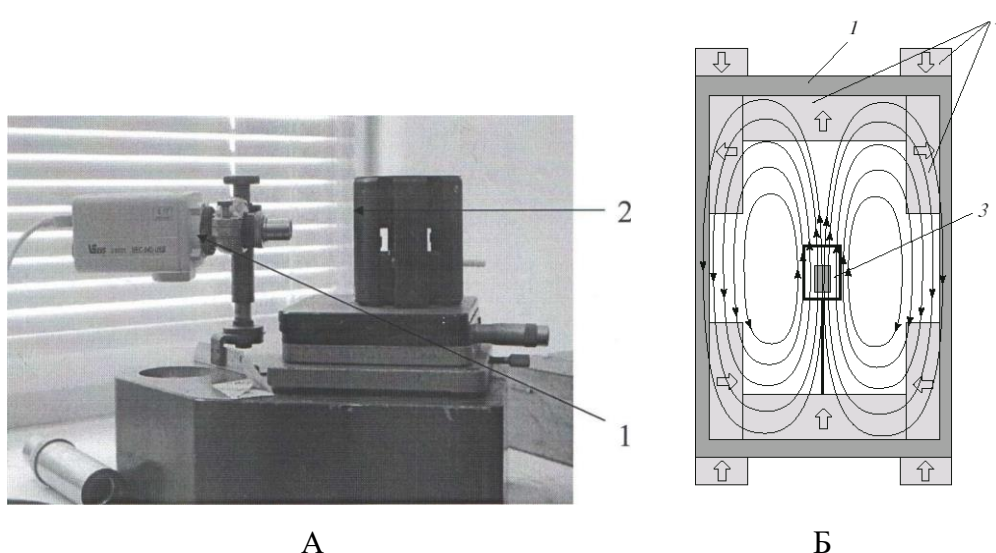


Рисунок 2.8 – Внешний вид магнитной установки А: 1 – камера. 2 – магнитная система; установки Б: схема магнитной системы. 1 – магнитопровод. 2 – постоянные магниты. 3 – образец в кювете

2.2.4 Калориметрические измерения энтальпии растворения магнитонаполненных композитов

Энтальпию взаимодействия полиакриламида с поверхностью частиц магнитных наполнителей рассчитывали методом термохимического цикла, который описан далее в главе 4. Экспериментальными данными, использованными в цикле, были значения энтальпии растворения пленочных магнитонаполненных композитов, состоящих из полимерной матрицы полиакриламида и распределенных в ней твердых магнитных частиц.

Измерения энтальпии растворения проводили в изотермических условиях при 25°C, используя калориметр типа Кальве лабораторной конструкции. Устройство калориметра описано в литературе [107, 108]. Рабочий узел калориметра включает две идентичные калориметрические ячейки в общем термостатируемом блоке. Каждую ячейку окружает батарея из нескольких сотен термопар, соединенных последовательно. Батареи термопар ячеек соединены в дифференциальную схему. Разностный сигнал термопар усиливается и регистрируется компьютерным блоком. Сигнал пропорционален разности тепловых потоков от ячеек калориметра, одна из которых является «рабочей», в ней

происходит тепловой процесс, а другая служит эталоном.

Сухую навеску композита помещали в тонкостенную стеклянную ампулу. Ампулы запаивали и размещали специальным держателем в цилиндрической камере объемом 10 см^3 в которую наливали 5 мл воды. Собранную ячейку помещали в калориметр. Затем дожидались теплового равновесия, которое занимало от 1 до 3 часов, о достижении равновесия судили по постоянству базовой линии. Калориметрический опыт по растворению композита начинали разбиванием тонкостенной стеклянной ампулы одной ячейки, регистрировали кривую тепловыделения, площадь под которой была пропорциональна тепловому эффекту. Типичное время опыта составляло 60-90 минут.

Абсолютная случайная погрешность калориметрических измерений составляла 0.02 Дж. Измеряемые тепловые эффекты были в диапазоне 0.2 – 3 Дж.

2.2.5 Электронная микроскопия

Для получения электронных микрофотографий использовали просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100 и сканирующий электронный микроскоп Karl–Zeiss LEO982. Электронно-микроскопические исследования были выполнены в институте электрофизики УрО РАН к.ф.-м.н. Мурзакаевым О.М.

2.2.6 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) - это метод количественного и качественного определения фазового состава кристаллических образцов, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей [109]. Рентгенофазовый анализ применяется для определения фазового состава образца, идентификации (индицирования) фаз, определения кристаллохимических параметров элементарной ячейки.

Для проведения РФА в работе использовали дифрактометр Bruker D8 Discover, работающий на $\text{Cu K}\alpha$ излучении (длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором и сцинтилляционным детектором. Дифрактограммы обрабатывали с помощью встроенного программного обеспечения Bruker TOPAS-3, обеспечивающего полнопрофильное уточнение по Ритвельду [110]. РФА исследования были выполнены в институте УрО РАН к.ф.-м.н. Медведевым А.И.

2.2.7 Измерение удельной поверхности

Удельную поверхность магнитных наполнителей измеряли методом низкотемпературной сорбции паров азота на анализаторе Micromeritics TriStar3000. Обработку изотерм сорбции проводили по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [111]. В нем используются следующие допущения: поверхность адсорбента однородна; взаимодействие адсорбент–адсорбат сильнее, чем адсорбат–адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация. Линейная форма изотермы адсорбции (уравнения БЭТ) имеет вид:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C-1)p/p_0}{a_m C}, \quad (2.4)$$

где p/p_0 — отношение давления в системе к давлению конденсации, a — величина адсорбции, a_m — объем монослоя на поверхности адсорбента, C — отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Основной практической целью применения метода БЭТ является нахождение площади поверхности пористого твердого тела. Для этого получают экспериментальную зависимость адсорбции (a) от давления (p/p_0) при постоянной температуре (изотерма адсорбции), после чего по уравнению БЭТ вычисляют величину a_m и, затем, число молекул в монослое. Зная площадку, занимаемую одной молекулой, можно рассчитать суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и пористости.

2.2.8 Метод динамического механического анализа

Метод динамического механического анализа (ДМА) применяется для исследования вязкоупругих свойств материалов (модуля упругости G' , модуля потерь G'' , тангенса угла механических потерь $\tan \delta$) в зависимости от времени, температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках. Метод позволяет получить информацию об изменении механических характеристик (G' , G'' и $\tan \delta$) под действием динамической нагрузки (определенной силы при определенной частоте) и контролируемой температуры.

Измерения методом ДМА проводили с использованием реоскопа Haake MARS в режиме осцилляций на рабочем узле конус-плоскость в диапазоне температур 288 - 308 К. Амплитуду напряжения сдвига меняли в диапазоне 0.1 - 20 Па, частотные зависимости получали в диапазоне 0.1-100 и 0.1-10 Гц.



А



Б

Рисунок 2.9 – А: Внешний вид реоскопа Хааке MARS, Б: Рабочий узел

Для вязкоупругих тел, к которым относятся полимеры, момент максимальной деформации в колебательном режиме не совпадает с моментом максимального напряжения. То есть наблюдается запаздывание или сдвиг колебаний по фазе. С учетом этого запаздывания модуль (отношение напряжения к деформации) является комплексной величиной, состоящей из действительной и мнимой части:

$$G = G' + iG'' \quad (2.5)$$

Динамический модуль упругости или модуль накопления G' (действительная часть) характеризует величину энергии, получаемой и отдаваемой единицей объема раствора за период колебания.

Модуль потерь G'' (мнимая часть) характеризует ту часть энергии упругих колебаний, которая превращается в тепло за один период колебаний. Величина модуля упругости и его зависимость от частоты определяются энергией связи между атомами и энергией межмолекулярного взаимодействия. Модуль потерь и тангенс угла механических потерь определяются типом и интенсивностью молекулярного движения. Другими словами - модуль потерь является характеристикой молекулярной подвижности.

2.2.9 Динамическое рассеяние света

Измерения размеров, а также распределения по размерам частиц проводили методами динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-ZetaPlus. Основным предположением метода ДРС является то, что распределение частиц по размерам в суспензии носит логнормальный характер, т.е. величина логарифма диаметра частицы d является нормально распределенной [112]. Для дисперсных систем используют следующие типы распределений частиц по размерам: числовое, весовое и z -распределение.

Программное обеспечение прибора Brookhaven 90BI-ZetaPlus позволяет получать унимодальное и мультимодальное распределение. Унимодальное распределение характеризует систему как целое, а мультимодальное позволяет изучать фракционный состав суспензии.

2.2.10 Электрофоретическое рассеяние света

Измерения дзета-потенциала частиц оксидов металлов в водной среде проводили при помощи метода электрофоретического рассеяния света на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-ZetaPlus. В основе измерения электрокинетического потенциала (ζ (дзета)-потенциала) частиц суспензии методом электрофоретического рассеяния света лежит эффект Доплера. Волна, излучаемая в направлении движения объекта, имеет большую частоту, а волна, излучаемая в противоположном направлении – меньшую, что позволяет использовать эффект Доплера для измерения скорости смещения коллоидных частиц в электрическом поле. Поскольку коллоидная частица сама по себе не является источником излучения, световую волну подают извне, а частица является источником рассеянного излучения.

Скорость движения частиц при электрофорезе мала по сравнению со скоростью света и соответствующее изменение частоты рассеянного света по отношению к падающему очень незначительно и не может быть измерено непосредственно. Поэтому используется прием оптического гетеродинамирования, заключающегося в том, что волна с частотой, которую требуется измерить, налагается на волну с известной частотой, которая от нее отличается незначительно. В методе электрофоретического светорассеяния в качестве исходной волны берут исходный световой пучок лазера, подаваемый в кювету с суспензией. Второй волной, которая налагается на исходную, является свет, рассеянный частицами суспензии, движущимися в электрическом поле. [113]

ГЛАВА 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФЕРРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

С физико-химической точки зрения феррогель представляет собой гетерогенную дисперсную систему, дисперсионная среда которой (сплошная фаза) – это полимерная сетка геля, набухшая в растворителе (воде), а дисперсная фаза – это твердые частицы магнитного наполнителя. В принципе, для любой дисперсной системы характерна термодинамическая неустойчивость, обусловленная положительными значениями энергии Гиббса межфазных слоев. Это определяет общую тенденцию к уменьшению величины межфазной поверхности раздела, что проявляется в агрегативной и седиментационной неустойчивости дисперсных систем. В случае феррогеля эти явления не наблюдаются, поскольку дисперсионная среда полимерной сетки иммобилизует частицы и не позволяет им смещаться, агрегировать и седиментировать. Поэтому фундаментальная термодинамическая неустойчивость не может реализоваться для феррогелей.

В то же время синтез феррогеля проводится из жидкой реакционной среды мономера. Конкретно, в случае гелей ПАА средой является водный раствор мономера (акриламида), который характеризуется низкой вязкостью, никак не препятствующей процессам агрегирования и седиментации диспергированных в реакционной среде магнитных частиц. При термическом иницировании реакции полимеризации проходит около 30 минут до наступления заметного гелеобразования реакционной смеси, приводящего к иммобилизации диспергированных магнитных частиц. За это время процессы агрегирования и седиментации магнитных частиц могут развиваться в существенной степени. Применение катализаторов полимеризации ПАА, в частности TEMED, сокращает время гелеобразования до нескольких минут. Это в определенной мере решает проблему макроскопической седиментации частиц, однако не предотвращает агрегирования частиц на микроуровне.

В этой связи задача диспергирования магнитных частиц в реакционной смеси, обеспечения и поддержания агрегативной и седиментационной стабильности в процессе синтеза имеет первостепенное значение при синтезе феррогелей на основе ПАА.

Ниже будут рассмотрены особенности поведения водных суспензий основных классов магнитных частиц, используемых при синтезе феррогелей на основе ПАА. Вначале будут представлены данные по дисперсности и устойчивости водных суспензий наночастиц оксида железа. Затем будут рассмотрены особенности водных суспензий наночастиц металлического железа, и, наконец, будут рассмотрены водные суспензии микрочастиц оксида железа.

3.1 Диспергирование, стабилизация, устойчивость суспензий наночастиц оксида железа

Размер наночастиц оксида железа, синтезируемых методом ЛИ, находится в диапазоне от 5 до 40 нм (см. рис. 2.2). Частицы такого размера могут участвовать в тепловом движении и поэтому водные суспензии таких частиц потенциально являются седиментационно стабильными в том случае, если предотвращено агрегирование частиц, приводящее к образованию крупных агрегатов. При синтезе феррогелей основной задачей является диспергирование воздушно-сухого нанопорошка до индивидуальных частиц в воде и обеспечение агрегативной устойчивости получаемых суспензий, используемых при синтезе.

Особенность наночастиц оксидов металлов, получаемых методами физического диспергирования ЭВП и ЛИ, в частности, МНЧ оксидов железа, состоит в том, что их водным суспензиям присуще свойство самостабилизироваться при диспергировании воздушно-сухих частиц. Механизм самостабилизации был описан в работе [114] применительно к воздушно-сухим нанопорошкам оксида алюминия. Он также присущ и для наночастиц оксида железа [101]. Механизм состоит в том, что при испарении оксидной фазы действием электрического разряда или лазерного пучка в испаряемом объеме развиваются высокие температуры, достигающие 10^4 К. В этих условиях азот воздуха способен реагировать с кислородом с образованием небольших количеств оксидов азота. В свою очередь, в процессе конденсации частиц оксидов из газовой фазы оксиды азота реагируют с активной поверхностью образующихся частиц с образованием поверхностных соединений - нитратов соответствующего металла. При диспергировании в воде наночастиц нитраты, связанные с их поверхностью, диссоциируют и на поверхности частиц формируется двойной электрический слой, обеспечивающий электростатическую стабилизацию образующейся коллоидной суспензии.

На рисунке 3.1 представлено весовое распределение частиц FeOx по размерам в водной суспензии полученное методом ДРС.

Из рисунка 3.1 видно, что максимум унимодального распределения частиц FeOx приходится на 50 нм. Это значение выше, чем представленное в главе 2 среднее значение диаметра частиц по данным электронной микроскопии. Это расхождение означает что в суспензии наночастицы агрегированы.

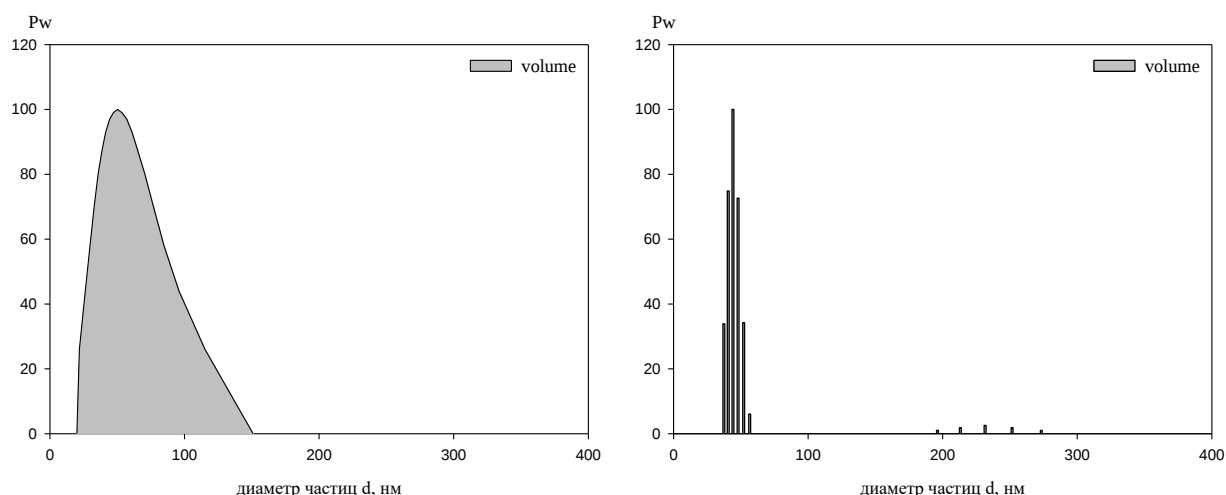


Рисунок 3.1 – Унимодальное (А) и мультимодальное (Б) весовое распределение частиц FeOx по размерам в самостабилизированной водной суспензии.

Характер агрегирования показан на рисунке 3.1 Б, на котором приведено мультимодальное весовое распределение по размерам частиц FeOx в водной суспензии. Видно, что на мультимодальном распределении присутствует два пика: один с максимумом при 44 нм, другой - с максимумом при 230 нм. Первый пик соответствует индивидуальным частицам, второй - их крупным агрегатам. Следует отметить, что положение пика индивидуальных частиц не совпадает со средним размером диаметра по данным электронной микроскопии. У этого несоответствия есть две причины. Во-первых, распределение по размерам частиц в воздушно-сухом порошке является числовым и рассчитанное значение среднего диаметра является среднечисловым. В то же время распределение по размерам на рисунке 3.1 является взвешенным и пики отвечают средневзвешенным значениям фракций. Известно, что для полидисперсных образцов средневзвешенное значение всегда больше среднечислового. Другая причина состоит в том, что в водной суспензии на поверхности частиц находится сольватный слой, который увеличивает эффективное значение диаметра частиц.

Гистограммы, представленные на рисунке 3.1, позволяют вычислить относительное соотношение частиц и агрегатов в суспензии. Оно составило 97 % частиц и 3 % агрегатов.

Несмотря на агрегирование, суспензия FeOx в воде является устойчивой. В то же время, как показано в литературе [101] самостабилизированные суспензии легко разрушаются при добавлении солей. Поскольку при синтезе феррогелей на основе ПАА обычно в качестве инициатора используется соль - персульфат аммония, использование самостабилизированной суспензии не оправдано. Более перспективным является

применение для синтеза суспензии, в которую введен специальный электростатический стабилизатор - цитрат натрия.

На рисунке 3.2 показана схема образования двойного электрического слоя на поверхности оксидных частиц при использовании цитрата натрия в качестве стабилизатора.

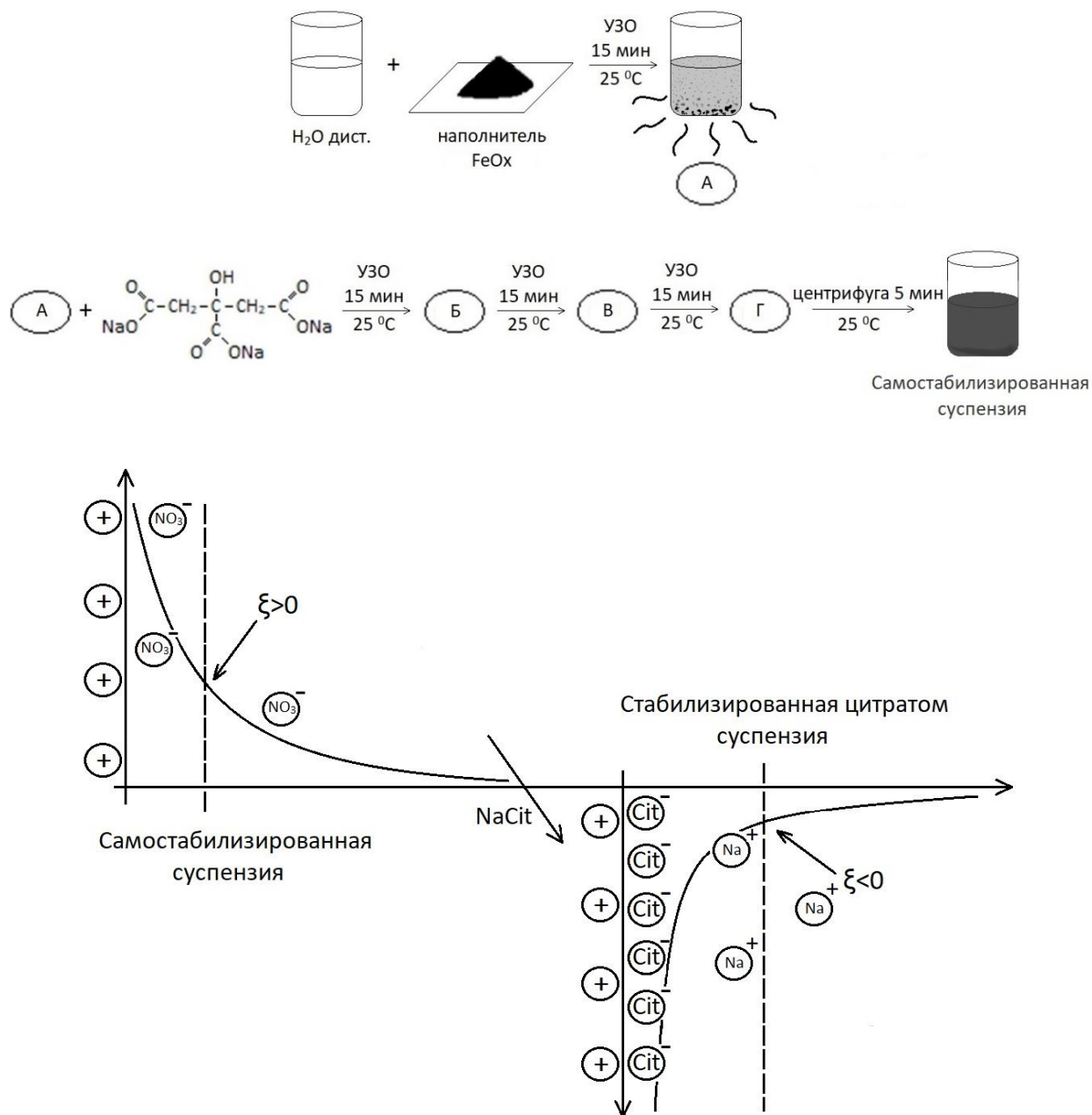


Рисунок 3.2 Схема стабилизации частиц оксида железа с помощью цитрата натрия:

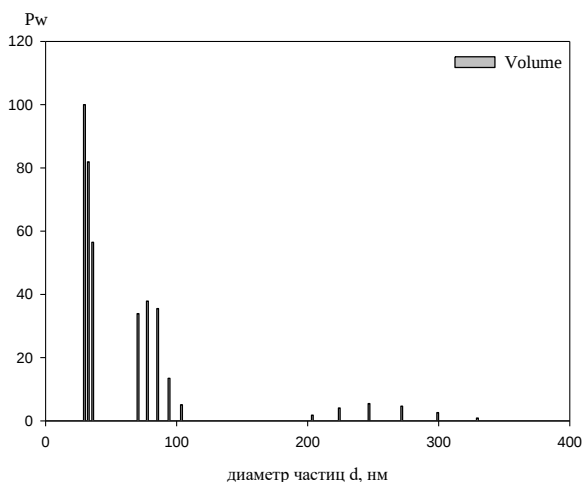
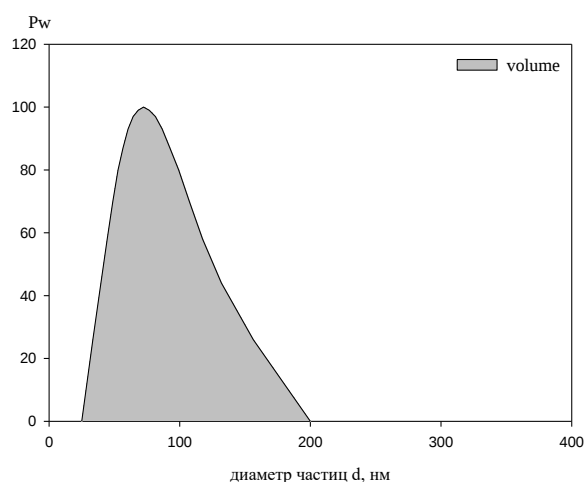
А) процесс получения самостабилизированной суспензии; Б) образование двойного электрического слоя на поверхности частиц.

Значение дзета-потенциала самостабилизированной суспензии, измеренное методом ЭФРС, составило: 34.6 мВ. При добавлении цитрата натрия происходила

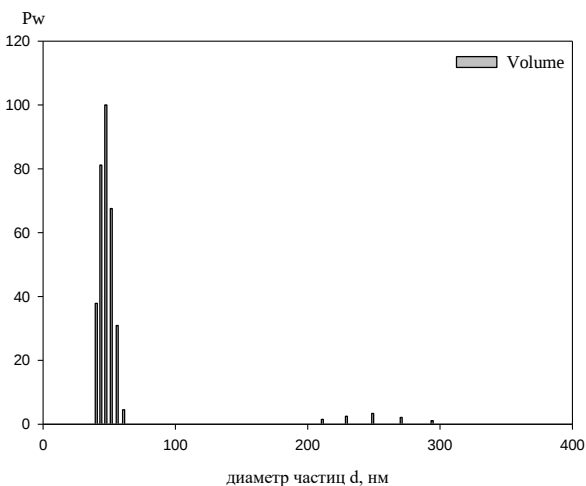
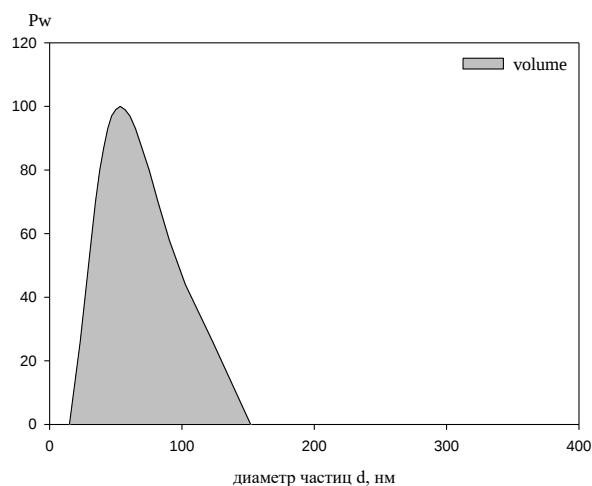
адсорбция анионов цитрата на поверхности, ее перезарядка и формирование инвертированного ДЭС с отрицательным значением дзета-потенциала равным -37 мВ.

Помимо использования цитрата натрия в качестве стабилизатора, целесообразно провести деагрегирование суспензии ультразвуковой обработкой (УЗО). На рисунке 3.3 представлено изменение степени агрегирования суспензии FeOx в зависимости от продолжительности УЗО.

А



Б



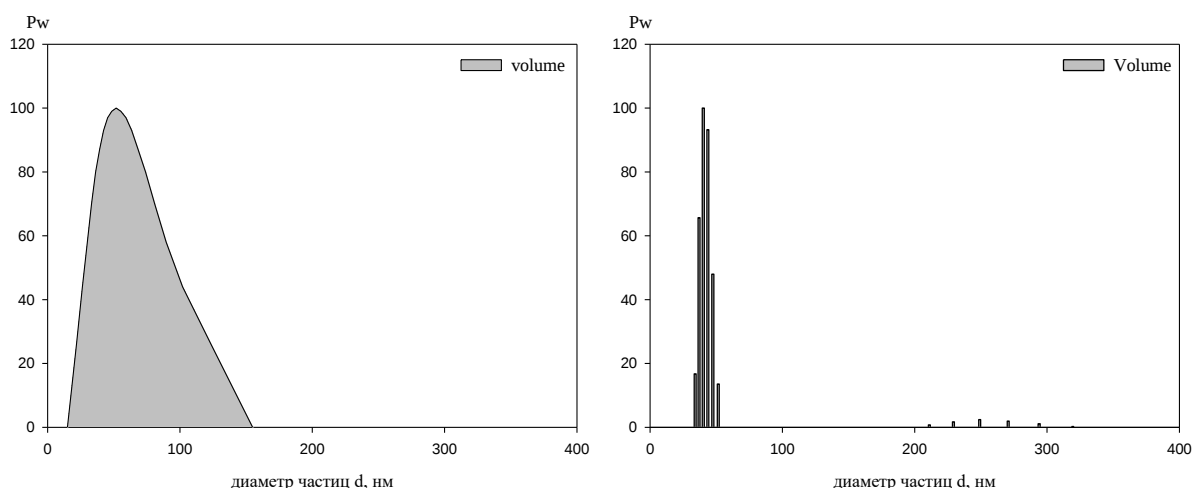


Рисунок 3.3 – Унимодальное (слева) и мультимодальное (справа) весовое распределение по размерам d (нм) частиц FeOx в водных суспензиях, стабилизированных цитратом натрия: А) УЗО 15 минут; Б) УЗО 30 минут; В) УЗО 45 минут

Из рисунка 3.3 (А) видно, что диаметр частиц в суспензии находится в широком диапазоне размеров. Из графика мультимодального распределения можно видеть, что суспензия состоит из трех фракций. В суспензии содержатся частицы как малого размера ($d=32.8$ нм) – 62 % (вес.), среднего ($d=86.3$ нм) – 33 % и крупного ($d=262.5$ нм) – 5 % от общего содержания. При дальнейшей обработке ультразвуком происходит смещение среднего диаметра частиц в сторону меньшего размера, таким образом содержание мелких ($d=97$ нм) и крупных ($d=250.8$ нм) частиц в суспензии (Б) становится 97 и 3 % соответственно. Спустя еще 15 минут, крупных частиц в суспензии становится меньше, и они составляют 2 % от общего числа частиц. Из представленных графиков на рисунке 3.4 можно обнаружить тенденцию превращения системы из тридисперсной в бидисперсную с уменьшением среднего диаметра частиц. В конечной суспензии средний диаметр частиц составлял 46 нм.

После того как средний диаметр по выборке частиц и агрегатов в суспензии перестал уменьшаться, что было достигнуто при длительности УЗО 45 минут, было проведено центрифугирование суспензии в течение 5 мин со скоростью 9000 об./мин. На рисунке 3.4 сопоставлены изменения среднего диаметра по выборке из частиц и агрегатов в суспензии FeOx после проведения центрифугирования. Суммарная картина изменения степени дисперсности в суспензии частиц FeOx в ходе цикла ее обработки представлена на рисунке 3.5

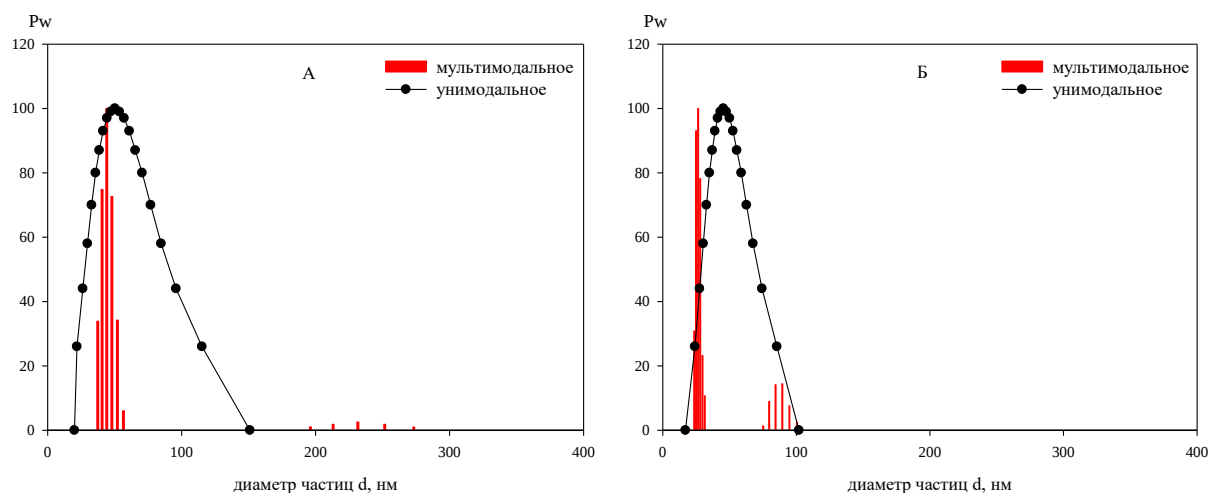


Рисунок 3.4 – Унимодальное и мультимодальное весовое распределение по размерам d (нм) частиц FeOx в водных суспензиях: А) суспензия после 45 мин УЗО и Б) суспензия после 45 мин УЗО и центрифугирования

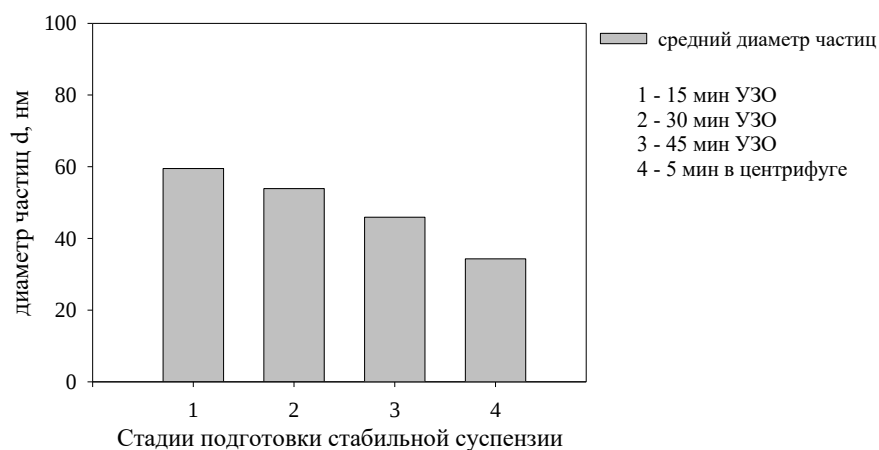


Рисунок 3.5 – Изменение степени дисперсности магнитных наночастиц FeOx в суспензии (общий размер частиц)

Из рисунка 3.4 видно, что происходит смещение графиков распределения в сторону меньших значений среднего диаметра частиц. В исходной суспензии (рис. 3.4 А) находятся как крупные агрегаты магнитных частиц, составляющие 3 % от общего количества, так и отдельные частицы - 97 %. Такая система бидисперсна. Средний диаметр первой фракции d_1 , составляет 47 нм, а второй d_2 – 233 нм. Из рисунка 3.4 Б видно, что итоговая суспензия так же бидисперсна, но частицы имеют гораздо меньший диаметр: средний диаметр первой фракции d_1 , составляет 27 нм, а второй d_2 – 87 нм, что существенно меньше значений для исходной дисперсии.

Из рисунка 3.5 видно, что средний диаметр частиц/агрегатов по выборке при

стабилизации суспензии цитратом натрия уменьшился в процессе воздействия ультразвука и центрифугирования. В итоговой суспензии средневзвешенный диаметр частиц составил 34 нм.

В целом, представленные результаты исследования диспергирования, стабилизации, устойчивости суспензий наночастиц оксида железа показывают, что в этом случае удастся получать стабильные суспензии для проведения в них синтеза феррогелей. Использование таких суспензий в качестве среды для проведения радикальной полимеризации феррогелей не приводит к агрегированию и седиментации МНЧ в процессе синтеза. Синтезированные гели являются прозрачными и однородными. Их внешний вид и окраска практически не отличимы от внешнего вида и окраски суспензий, использованных в качестве среды, что иллюстрирует рисунок 3.6. Это позволяет сделать вывод о том, что степень дисперсности наночастиц FeOx в феррогелях на основе полиакриламида сохраняется на уровне близком к степени дисперсности в суспензиях.



Рисунок 3.6 Внешний вид феррогелей полиакриламида, содержащих наночастицы оксида железа

3.2 Проблема устойчивости суспензий наночастиц металлического железа

Перейдем к рассмотрению диспергирования металлических магнитных наночастиц. Рассмотрим наночастицы металлического железа. Для наночастиц металлического никеля, в целом, проявляются те же особенности.

Наночастицы металлического железа, синтезируемые методом ЭВП в силу особенностей его реализации для металлов имеют несколько большие размеры, чем наночастицы оксида железа. Средневзвешенный диаметр по данным ТЕМ составляет около 90 нм, а диапазон размеров: 30 – 150 нм. Плотность наночастиц Fe (7.8 г/см^3) более чем в полтора раза выше, чем плотность наночастиц оксида (4.6 г/см^3). Оба этих фактора неблагоприятны для седиментационной устойчивости МНЧ Fe. Вместе с тем, приведенные отличия, на первый взгляд, не так существенны. Исходя из размеров и ДРС МНЧ Fe, можно было бы рассчитывать на то, что стабильность их водных суспензий будет достаточно высокой, хотя и ниже, чем стабильность суспензий оксида.

На практике, однако, агрегативная и седиментационная устойчивость суспензий МНЧ Fe кардинально ниже, чем суспензий МНЧ FeOx.

На рисунке 3.7 показаны особенности мультимодального распределения, полученные с помощью ДРС суспензии МНЧ железа. Суспензия была подвергнута УЗО в течение 15 минут и в нее был введен стерический стабилизатор - линейный полиакриламид. Дзета-потенциал суспензии составлял -16 мВ .

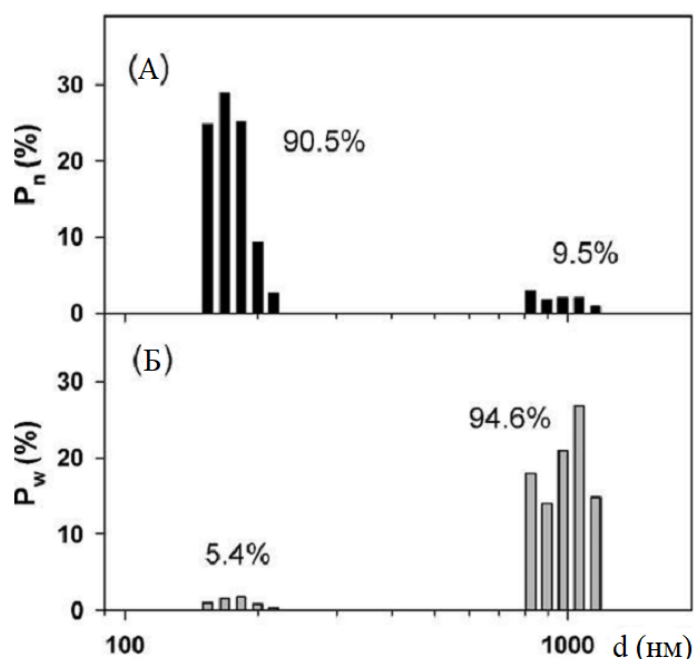


Рисунок 3.7 – Распределение частиц по размерам, определенное методом ДРС в разбавленной стерически стабилизированной водной суспензии магнитных наночастиц железа: (А) – среднечисловое; (Б) – средневзвешенное. Цифры указывают количество (А) и вес (Б) фракций отдельных частиц и агрегатов. Концентрация МНЧ Fe, составляла 0.23 г/л .

Из рисунка 3.7 видно, что в суспензии содержится два размера агрегатов частиц. Одни агрегаты имеют относительно небольшой размер – около 200 нм, другие – напротив,

очень крупные – порядка 1000 нм = 1 мкм. Агрегатов малого размера намного больше, чем крупных, но крупные агрегаты доминируют по массе.

Для того, чтобы выяснить причину таких кардинальных отличий суспензий МНЧ Fe было проведено теоретическое рассмотрение их устойчивости на основе теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО) [115].

В классической теории ДЛФО процессы притяжения и отталкивания частиц в суспензии описываются только Ван-дер-Ваальсовыми (притяжение) и электростатическими (отталкивание) силами. В случае магнитных коллоидных дисперсий, в которых присутствуют как стерические, так и магнитные взаимодействия, последние также должны быть приняты во внимание. Для рассмотрения всей совокупности взаимодействий был использован расширенный ДЛФО подход [116], в рамках которого устойчивость суспензии рассматривается с точки зрения баланса энергии всех присутствующих видов взаимодействия.

Энергию Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий вычисляли с использованием классического подхода Гамакера без учета эффектов запаздывания [116]. Постоянную Гамакера для ансамбля полидисперсных магнитных наночастиц железа в воде описывали экспоненциальной функцией третьего порядка.

$$A(r) = 1.77 \times 10^{-19} + 1.60 \times 10^{-19} e^{-r/3.05} + 6.35 \times 10^{-20} e^{-r/10.75} + 2.05 \times 10^{-20} e^{-r/52.18} \text{ [J]} \quad (3.1)$$

где r - радиус частицы в нм.

С использованием функции $A(r)$ (уравнение 3.1) для константы Гамакера, энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий (ВДВ) между магнитными наночастицами железа, зависящая от их размера, рассчитывалась как [116]:

$$V_{vdW} = \frac{-A(r)}{6} \left[\frac{2r^2}{s(4r+s)} + \frac{2r^2}{(2r+s)^2} + \ln \left\{ s \frac{(4r+s)}{(2r+s)^2} \right\} \right], \quad (3.2)$$

здесь s – расстояние между поверхностями взаимодействия частиц.

Энергию электростатического отталкивания между частицами при условии постоянства заряда использовали в виде [117]:

$$V_e = 2\pi r \epsilon_r \epsilon_o \psi_o^2 \left(e^{-\kappa s} \right), \quad (3.3)$$

$$\text{где } \kappa = \left(\frac{k_B T \epsilon_o \epsilon_r}{q^2 N_A \sum z_i^2 c_i} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Здесь ε_r - относительная диэлектрическая проницаемость воды, ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, ψ_0 - поверхностный потенциал, q - элементарный заряд, z_i - заряд простых ионов, c_i - их молярная концентрация, N_A , k_B , и T имеют их обычные значения.

Стерическое отталкивание между магнитными наночастицами учитывали комбинацией потенциала твердого ядра с потенциалом диффузной части, моделируемого в теории самосогласованного поля (ССП) [113]. Стерическое отталкивание между двумя идентичными магнитными наночастицами с адсорбированным полимерным слоем, согласно этому подходу, может быть записано как:

$$V_{st} = \begin{cases} \infty & \text{for } s < 0 \\ \left(\frac{r\pi^3\delta^3\sigma_p kT}{12N_p l^2} \right) \left[-\ln\left(\frac{s}{2\delta}\right) - \frac{9}{5}\left(1 - \frac{s}{2\delta}\right) + \frac{1}{3}\left(1 - \left(\frac{s}{2\delta}\right)^3\right) - \frac{1}{30}\left(1 - \left(\frac{s}{2\delta}\right)^6\right) \right] & \text{for } 0 < s < 2\delta \\ 0 & \text{for } s > 2\delta \end{cases} \quad (3.4)$$

где δ является толщиной адсорбированного полимерного слоя, σ_p является поверхностной плотностью адсорбированных полимерных цепей, N_p является количеством сегментов Куна в цепи, и l является длиной одного сегмента.

Магнитные взаимодействия между частицами Fe, которые необходимо учитывать, сильно зависят от размера частиц. Известно, что суперпарамагнитные и многодоменные магнитные наночастицы имеют нулевую намагниченность в отсутствие поля. С другой стороны, однодоменные магнитные наночастицы с размером, находящемся в диапазоне размеров магнитных доменов, имеют конечные собственные магнитные моменты. В случае частиц Fe, переход от суперпарамагнитного к многодоменному находится вблизи радиуса частиц 6 нм [118]. Согласно полученным данным для магнитного порошка Fe (рисунок 2.3), значительная часть магнитных наночастиц остается в области однодоменности и, таким образом, они могут придать конечную намагниченность через магнитные взаимодействия частиц даже в отсутствие магнитного поля. Максимальная магнитная энергия притяжения (V_M) между магнитными наночастицами может быть записана как [119]:

$$V_M = \frac{-8\pi\mu_0 M^2 r^3}{9\left(\frac{s}{r} + 2\right)^3} \quad (3.5)$$

где μ_0 - проницаемость вакуума, а M - остаточная намагниченность МНЧ железа. Таким образом, для модели стабилизации водной суспензии МНЧ Fe с использованием подхода ДЛФО, полная энергия взаимодействия частиц включала два члена описывающих притяжение: потенциал Ван-дер-Ваальса (уравнение 3.2) и потенциал магнитного взаимодействия (уравнение 3.5) и два члена учитывающих отталкивание:

электростатический потенциал (уравнение 3.3) и потенциал стерического взаимодействия (уравнение 3.4).

$$V = V_{vdw} + V_e + V_{st} + V_M \quad (3.6)$$

Мы использовали значение дзета-потенциала суспензии МНЧ Fe ($\zeta = -16$ мВ) для оценки поверхностного потенциала (ψ_0) при расчете электростатического отталкивания. Остаточная намагниченность МНЧ была взята в соответствии с петлей гистерезиса $M = 114$ кА/м (рисунок 2.4). При расчете стерического отталкивания мы использовали, $l = 2.0$ нм для длины сегмента Куна линейного полиакриламида (лПАА). Количество сегментов в одной цепи $N_p = 290$ оценивали с использованием молекулярной массы линейного ПАА. Поверхностную плотность адсорбированных полимерных цепей $\sigma_p = 0,14$ определяли исходя из массы адсорбированного полимера на м² поверхности МНЧ. Зависимость вкладов притяжения и отталкивания от расстояния между частицами, рассчитанная с использованием этих параметров, представлена на рисунке 3.8.

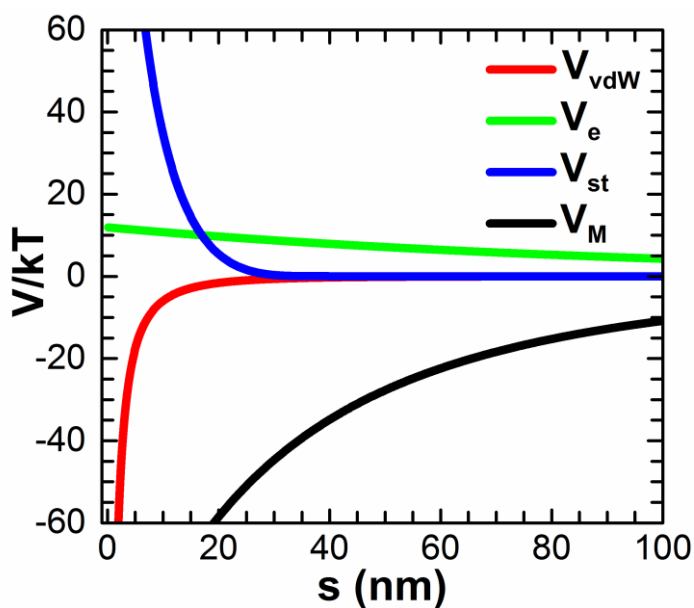


Рисунок 3.8 – Вклады притяжения и отталкивания в энергию взаимодействия МНЧ Fe в суспензии в зависимости от расстояния между частицами. Используемые параметры: $r = 43$ нм, $\zeta = -16,0$ мВ, $M = 114$ кА/м, $l = 2,0$ нм, $N_p = 290$, $\sigma_p = 0,14$, $\delta = 20$ нм

Видно, что зависимости для потенциалов стерического отталкивания и электростатического взаимодействия находятся в области положительных значений потенциальной энергии, то есть приводят к отталкиванию частиц на малых расстояниях. Кривые потенциалов ван-дер-ваальсового и магнитного взаимодействия находятся в отрицательной области потенциальной энергии и описывают притяжение частиц.

Закономерно, что при увеличении расстояния между магнитными частицами все виды энергии взаимодействия стремятся к нулю.

Можно заметить, что в величине общей энергии взаимодействия доминируют два основных вклада: вклад магнитного притяжения V_M и вклад стерического отталкивания V_{st} . При этом электростатическое отталкивание очень невелико по сравнению с ними, а Ван-дер-Ваальсовое притяжение становится существенным лишь на очень малых расстояниях. Поскольку величина энергии магнитного взаимодействия очень велика (около нескольких десятков кТ, даже на относительно больших расстояниях между частицами), магнитные силы между однодоменными МНЧ, имеющими магнитный момент, соответствующий остаточной намагниченности, эффективно подавляют все другие типы взаимодействия. Потенциального барьера при этом не наблюдается, а это значит, что дисперсная система является не устойчивой. С точки зрения термодинамики такое состояние для системы ПАА/Fe является энергетически невыгодным, поскольку силы магнитного притяжения, создаваемые МНЧ железа, являются нескомпенсированными. В результате коллоидные частицы, распределенные в суспензии, стремятся понизить энергию межчастичного взаимодействия за счет уменьшения площади поверхности. Поскольку силы отталкивания сравнительно невелики, происходит довольно быстрая агрегация частиц, т.е. суспензия коагулирует. Таким образом, дисперсия в системе ПАА/Fe является крайне неустойчивой.

Отметим также, что наиболее существенную конкуренцию магнитному притяжению оказывает стерическое отталкивание V_{st} . Потенциал стерического отталкивания становится очень большим, если адсорбированные слои на поверхности взаимодействующих МНЧ перекрываются. Уравнение 3.4, которое выводится из теории самосогласованного поля (ССП) [120], подразумевает, что стерическое отталкивание обращается в нуль, если расстояние от частицы до частицы больше двойной толщины адсорбированного слоя. Поэтому баланс между магнитными силами притяжения и стерическим отталкиванием сильно зависит от толщины этого слоя. На рисунке 3.9 представлены графики полной энергии взаимодействия между МНЧ Fe, вычисленными по уравнению 3.6, с разной толщиной адсорбированного слоя.

Видно, что расстояние между взаимодействующими частицами возрастает с увеличением толщины защитного полимерного слоя на их поверхности. Это говорит о том, что стерическая стабилизация частиц линейным ПАА способствует усилению отталкивания между ними. В целом этот результат согласуется с теорией ДЛФО для стерической стабилизации, которая предсказывает стабильность суспензий МНЧ железа, модифицированных толстыми полимерными оболочками.

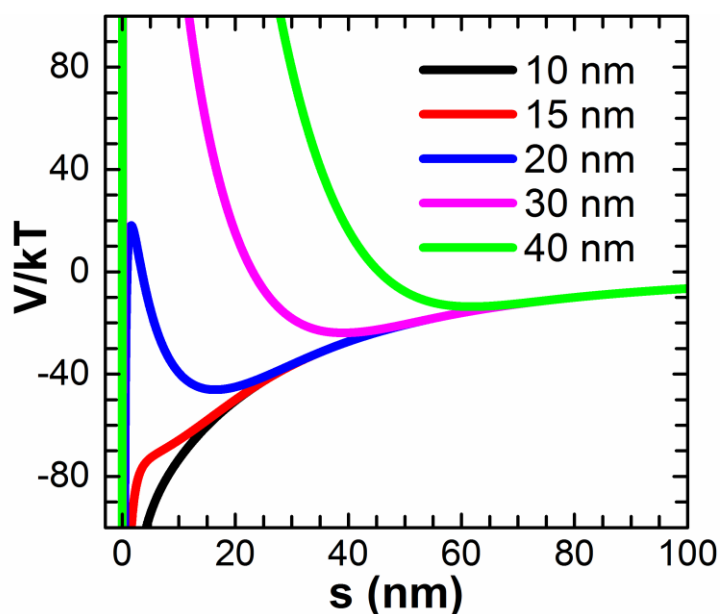


Рисунок 3.9 – Кривые полной энергии взаимодействия для водной дисперсии МНЧ, покрытых переменной толщиной линейного ПАА

Из рисунка 3.9 следует, что суперпозиция магнитного и стерического вкладов приводит к минимуму на кривой полной энергии взаимодействия. Расстояние между частицами, которое соответствует минимуму, коррелирует с толщиной слоя на поверхности магнитных наночастиц. Если толщина уменьшается, то минимум смещается в область малых расстояний между частицами. Принимая во внимание зависимость магнитных сил от расстояния, смещение минимума обеспечивает усиление магнитного притяжения между частицами. Глубина минимума постепенно возрастает, если толщина защитного полимерного слоя уменьшается. Этот эффект имеет решающее значение для стабилизации суспензий МНЧ Fe. Минимум на кривой полной энергии соответствует образованию агрегатов МНЧ в суспензии. Стабильность агрегатов зависит от того, как соотносится глубина минимума с энергией теплового движения. Традиционно считается, что агрегаты могут быть разрушены тепловым движением, если соответствующий минимум составляет меньше $20 kT$. Таким образом, если защитные слои на поверхности МНЧ Fe тонкие, агрегация частиц из-за магнитных сил очень велика и устойчивые суспензии отдельных частиц не могут быть получены. Единственная возможность дезагрегации МНЧ Fe в суспензии состоит в том, чтобы обеспечить на их поверхностях толстые полимерные защитные слои.

Теоретически показано, что электростатическая стабилизация не позволяет получать устойчивые системы с преобладанием магнитных взаимодействий. Выход –

только использование стерических стабилизаторов с максимальной толщиной адсорбционного слоя.

Магнитные силы сильно зависят от диаметра частиц, и в диапазоне размеров частиц возможны как переходы из суперпарамагнитного в однодоменное, так и из однодоменного в многодоменное состояния, а также появление состояний скрученной намагниченности. Следовательно, наличие крупных частиц в реальном ансамбле МНЧ, безусловно, может быть дополнительным фактором процессов значительной агрегации в суспензии.

3.3 Использование полимерных загустителей для стабилизации водных суспензий магнитных частиц

Как следует из представленных выше данных, при использовании магнитных наночастиц металлов для синтеза феррогелей необходимо применение полимерных модификаторов, предотвращающих агрегирование частиц за счет магнитных взаимодействий. Этот же прием необходимо использовать при синтезе феррогелей на основе частиц магнитных наполнителей микронного размера, которые не способны участвовать в тепловом движении, что делает суспензии на их основе седиментационно неустойчивыми. Как и в случае суспензий МНЧ металлов, содержащих крупные агрегаты, так и в случае микрочастиц оксидов, которые являются крупными сами по себе, применение полимерных модификаторов создает защитные слои на поверхности частиц, препятствует их агрегированию. Кроме того, полимерные модификаторы повышают вязкость реакционной среды, замедляют процесс седиментации, что позволяет иммобилизовать систему до наступления макроскопического отделения магнитных частиц.

Закономерности реологического поведения суспензий магнитных частиц в присутствии полимерных загустителей были рассмотрены на примере водных суспензий частиц гексаферрита стронция в присутствии природных полисахаридов – гуара и ксантана, которые широко используются на практике для этих целей. Природные полисахариды относятся к полужесткоцепным полимерам, которые характеризуются большими значениями термодинамического сегмента. Согласно разным оценкам, он составляет 6 – 15 нм [121]. Макромолекулы с таким значением термодинамического сегмента в растворе образуют клубки большого размера, радиус инерции которых в зависимости от молекулярной массы полимера составляет десятки нм. Как следует из представленных в предыдущем разделе данных, такие протяженные адсорбционные слои благоприятны с

точки предотвращения агрегирования магнитных частиц, обладающих ненулевым магнитным моментом.

С целью выяснения особенностей реологического поведения суспензий магнитных частиц в присутствии полимерных модификаторов были исследованы суспензии микрочастиц ФС в водных растворах ксантана и гуара.

Были проведены измерения динамического модуля накопления (упругости) G' и модуля потерь G'' в зависимости от механического напряжения при периодическом деформировании с фиксированной частотой 1 Гц. Реологические свойства композитов изучали на реоскопе Нааке MARS в режиме осцилляций на рабочем узле конус-плоскость в диапазоне температур 288 – 308 К. Амплитуду механического напряжения сдвига изменяли в диапазоне 0.1-20 Па.

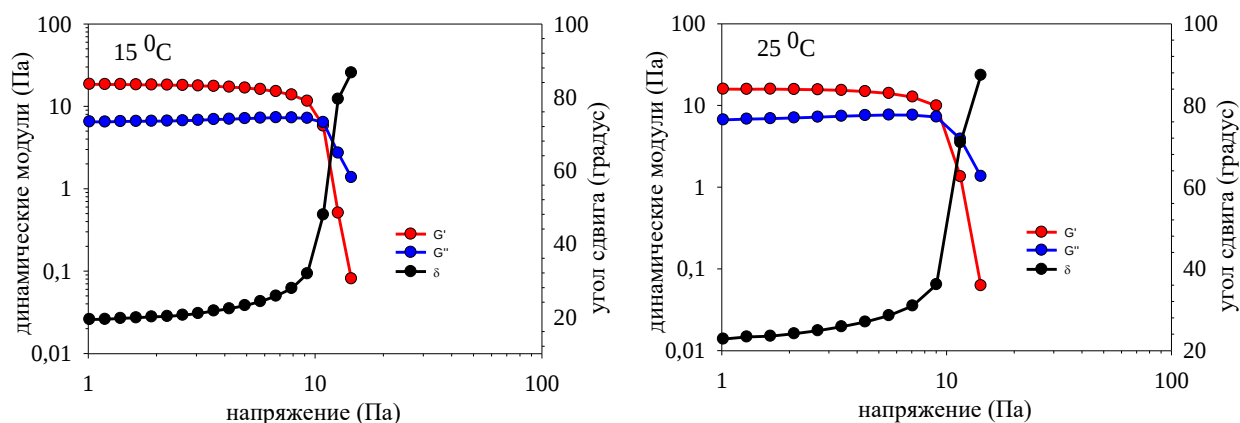


Рисунок 3.10 – Амплитудные зависимости G' , G'' и угла сдвига δ для растворов ксантана, при 15⁰С и 25⁰С при частоте действия нагрузки 1 Гц

На рисунке 3.10 представлены зависимости динамических модулей и угла сдвига для растворов ксантана от приложенной нагрузки при температурах 15 и 25 ⁰С и частоте действия нагрузки 1 Гц. Видно, что модуль упругости и модуль потерь принимают приблизительно постоянное значение около 10 Па в диапазоне нагрузки от 1 до 10 Па. Модуль упругости выше, чем модуль потерь. Это означает, что растворы ксантана обладают вязкоупругими свойствами и упругие свойства выражены в большей степени, чем вязкие. Об этом же свидетельствует величина угла сдвига, который в данном диапазоне нагрузок составляет около 20° (угол сдвига 0 отвечает чисто упругой деформации, угол сдвига 90 – число вязкой).

При повышении нагрузки свыше 10 Па происходит резкое уменьшение модулей и возрастание угла сдвига до величины 90° при 20 Па. Это означает, что при данной нагрузке физические гели ксантана переходят в текучее состояние и ведут себя как жидкости. Температура лишь незначительно влияет на форму зависимостей.

На рисунке 3.11 представлены амплитудные зависимости динамических модулей и угла сдвига для растворов гуара при температурах 15, 25 и 37 °С и частоте действия нагрузки 1 Гц.

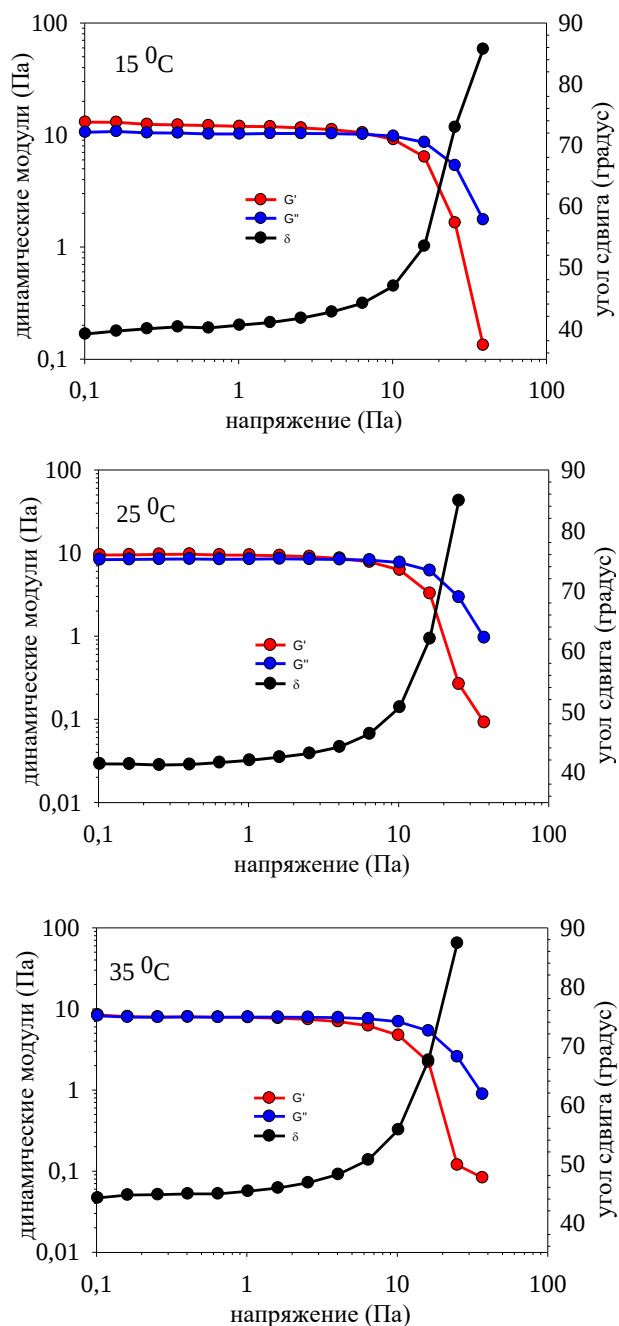


Рисунок 3.11 – Амплитудные зависимости G' , G'' и δ растворов гуара: при 15°С, 25°С и 35°С при частоте 1 Гц

Из рисунка 3.11 видно, что эти зависимости аналогичны таковым для растворов ксантана. Однако, наблюдаются и отличия. Во-первых, величины модуля упругости и модуля потерь для растворов гуара близки между собой. Это свидетельствует о том, что упругие и вязкие свойства растворов выражены приблизительно в равной степени.

Значения угла потерь в диапазоне 0.1 – 10 Па для растворов гуара составляют 40 – 45°, что примерно вдвое выше, чем для растворов ксантана. Во-вторых, переход от вязкоупругого поведения к текучему состоянию для растворов гуара наблюдается при более высоких значениях напряжения: при 50 Па в сравнении с 20 Па для растворов ксантана.

На рисунке 3.12 представлены температурные зависимости модулей упругости и потерь для растворов ксантана и гуара. Видно, что для раствора ксантана оба модуля практически не зависят от температуры, а для раствора гуара – уменьшаются при увеличении температуры. При этом модуль упругости растворов ксантана выше, чем для растворов гуара, а модуль потерь, напротив, выше для растворов гуара.

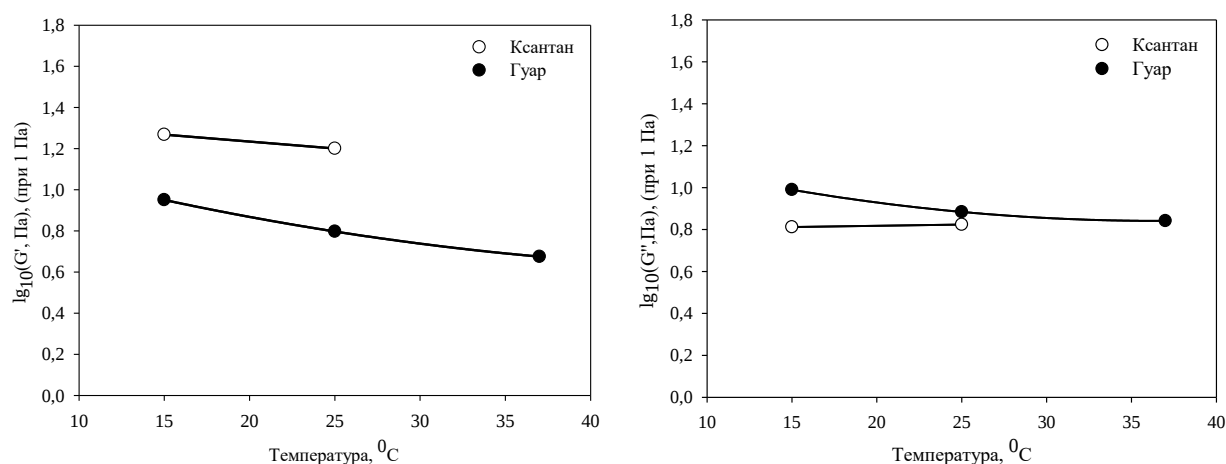


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости модуля упругости и модуля потерь для растворов ксантана и гуара

На рисунке 3.13 представлены амплитудные зависимости G' , G'' , δ для суспензий на основе раствора ксантана (0.7%) с содержанием ФС: А – 2.8%; Б – 12.5%; В – 22.2%; Г – 30% при температуре 37 °C и частоте 1 Гц.

При температуре 15 и 25 °C зависимости имели аналогичный вид. Обращает на себя внимание существенно различный характер амплитудных кривых в зависимости от содержания ФС в суспензии. При содержании ФС 2.8%, 12.5% и 22.2% зависимости очень близки и напоминают зависимость для раствора ксантана: модуль накопления принимает значения около 10 Па, остается постоянным в диапазоне 1-10 Па; угол сдвига в этом диапазоне составляет около 20°. Это говорит о том, что введение ФС в количестве до 22% не влияет на реологические свойства раствора ксантана. Вид кривых существенно изменяется при повышении содержания ФС в суспензии до 30%.

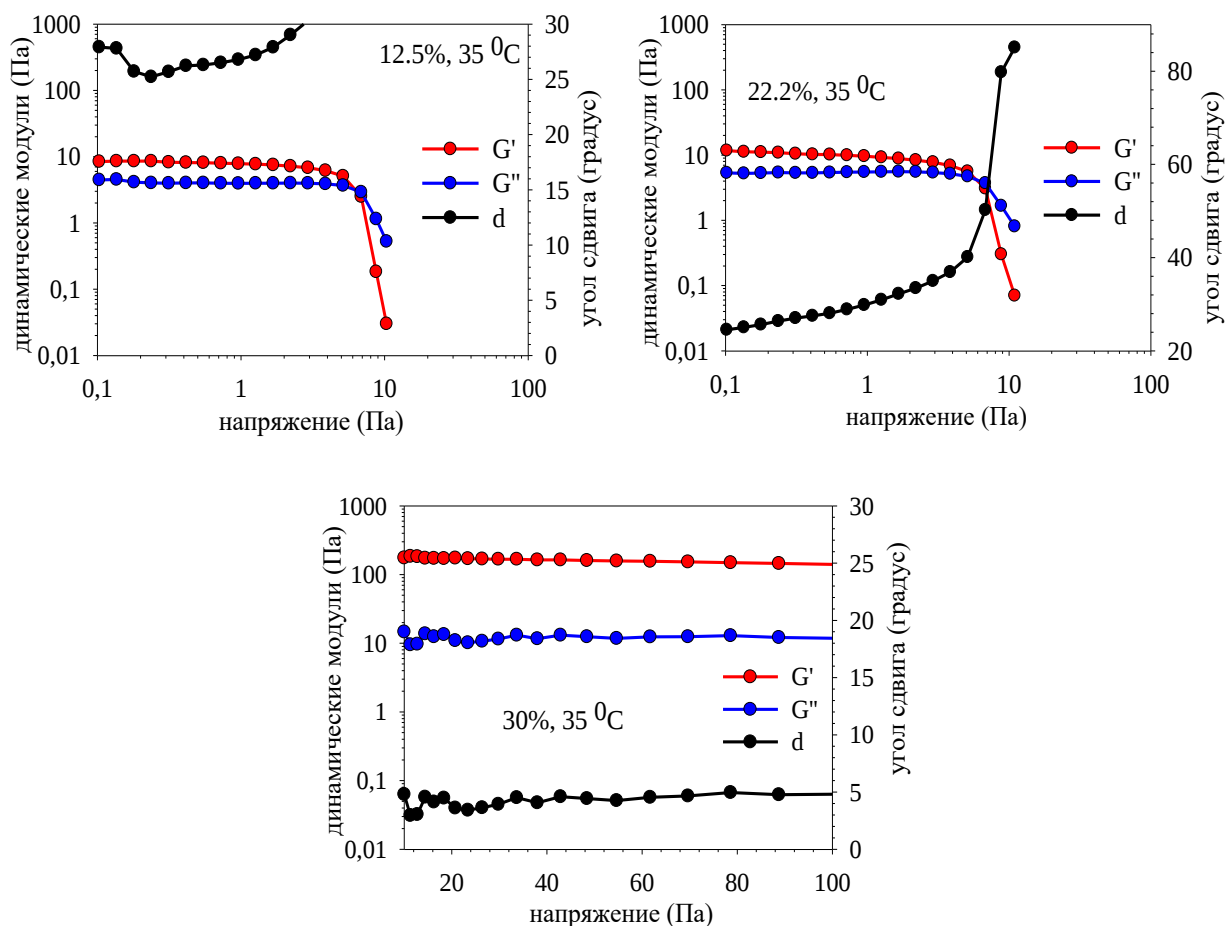


Рисунок 3.13 – Амплитудные зависимости G' , G'' и δ феррогелей на основе ксантана. Концентрация ФС: 12.5%; 22.2% и 30% при $T = 35^\circ\text{C}$ и частоте 1 Гц

Из рисунка 3.13 (В) видно, что модули упругости и потери существенно возрастают. Их значения при нагрузке 1 Па достигают величин около 1000 Па. При повышении нагрузки до ~7 Па значения модулей снижаются, но остаются на высоком уровне. Особенно это касается модуля упругости, который принимает значение около 200 Па. В диапазоне нагрузки от 7 до 100 Па течение образца не наблюдается. Угол сдвига составляет 7° . Это говорит о том, что суспензия с содержанием ФС 30% ведет себя как упругое тело. По-видимому, при содержании ФС 30% образуется сетка контактов частиц в суспензии, что приводит к резкому росту механической упругости.

На рисунке 3.14 представлены амплитудные зависимости динамических модулей и угла сдвига для суспензий на основе раствора гуара (0.7%) с содержанием ФС 12.5%, 22.2% и 30% при температуре 37°C , частоте 1 Гц. Видно, во всех случаях наблюдается плато на зависимостях динамических модулей, на протяжении которого динамические модули мало зависят от приложенного механического напряжения. Протяженность плато линейной вязкоупругости возрастает с увеличением содержания ФС в суспензии.

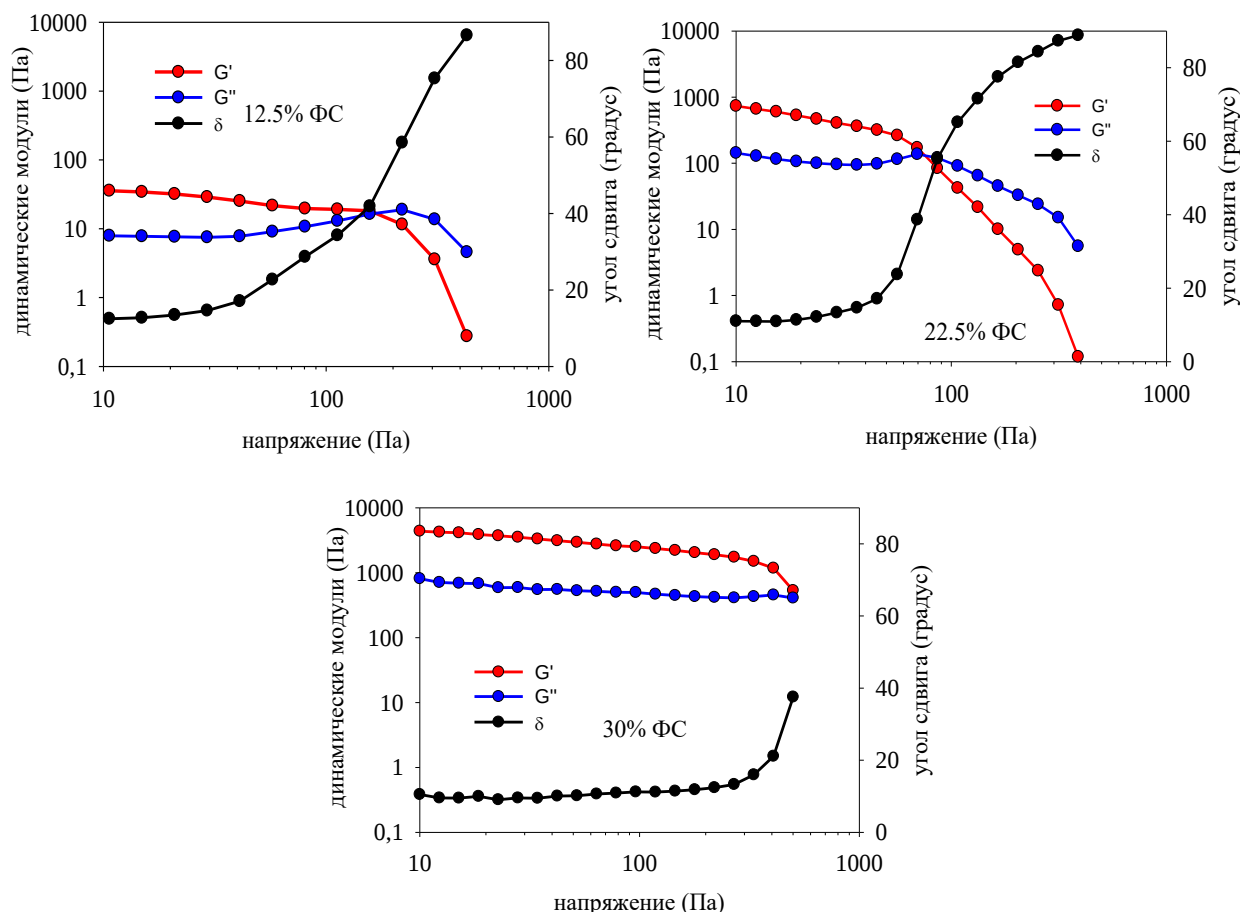


Рисунок 3.14 – Амплитудные зависимости G' , G'' и δ феррогелей на основе гуара. Концентрация ФС: 12.5%; 22.2%; 30% при $T=37^\circ\text{C}$ и частоте 1 Гц

Из рисунка 3.14 видно, что динамические модули существенно возрастают с увеличением содержания ФС в суспензии на основе гуара, в отличие от суспензий на основе раствора ксантана, рассмотренных выше. Для суспензии с содержанием ФС 22.2 % значения модулей принимают довольно низкие значения, а угол сдвига достигает порядка 85° . Для суспензий с большим содержанием ФС 30%, динамические модули существенно возрастают до значений $G' \sim 7000$ Па, $G'' \sim 1000$ Па. При этом область линейной вязкоупругости значительно возрастает по протяженности и расширяется вплоть до 400 Па. Угол сдвига при высоком содержании наполнителя имеет низкие значения (10°) при механических напряжениях до 300 Па, однако при дальнейшем увеличении напряжения наблюдается возрастание $\sim 40^\circ$.

На рисунке 3.15 представлена зависимость модуля упругости суспензий на основе ксантана и гуара при напряжении 10 Па и температуре 35°C (суспензии ФС/ксантан), 37°C (суспензии ФС/гуар) от содержания наполнителя ФС.

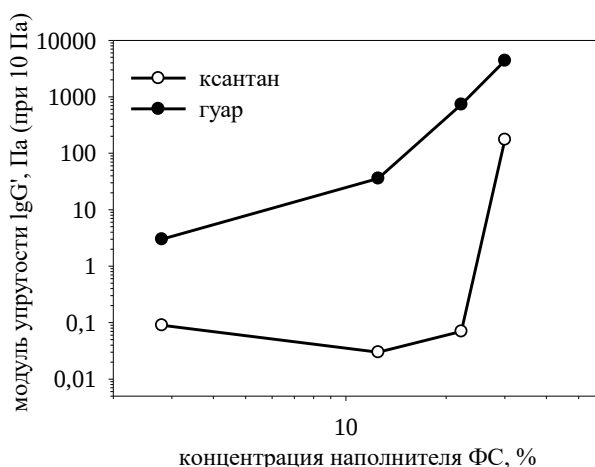


Рисунок 3.15 – Модуль упругости G' суспензий на основе ксантана и гуара при температуре 35 °С в зависимости от содержания магнитных частиц феррита стронция при напряжении 10 Па

В целом в суспензиях на основе раствора гуара (0.7%) упругие свойства выражены сильнее чем для суспензий на основе раствора ксантана (0.7%). Для суспензий на основе раствора ксантана вплоть до содержания ФС 22.2% модуль упругости остается очень низким (менее 0.1 Па) и лишь при повышении концентрации ФС до 30% он резко возрастает до 200 Па. В суспензиях на основе раствора гуара модуль упругости монотонно возрастает по мере увеличения концентрации ФС и достигает очень больших значений ~4000 Па при концентрации ФС 30%.

На рисунке 3.16 представлена зависимость модуля потерь от содержания ФС в суспензиях на основе растворов ксантана и гуара. На рисунке 3.17 представлена зависимость угла сдвига от содержания ФС в суспензиях на основе ксантана и гуара при температуре 35 °С, 37 °С соответственно.

Из рисунка 3.16 видно, что значения модуля потерь для суспензии на основе гуара превышают значения для суспензии на основе ксантана. Модуль потерь для суспензий гуара и ксантана постепенно возрастает до концентрации частиц наполнителя 12.5 % и 22.2% соответственно. Далее происходит резкий скачок при увеличении концентрации наполнителя. Модуль потерь для суспензий ксантана достигает значений порядка ~15 Па. Для суспензий на основе гуара модуль потерь имеет гораздо большие значения и достигает ~808.2 Па при концентрации ФС 30%.

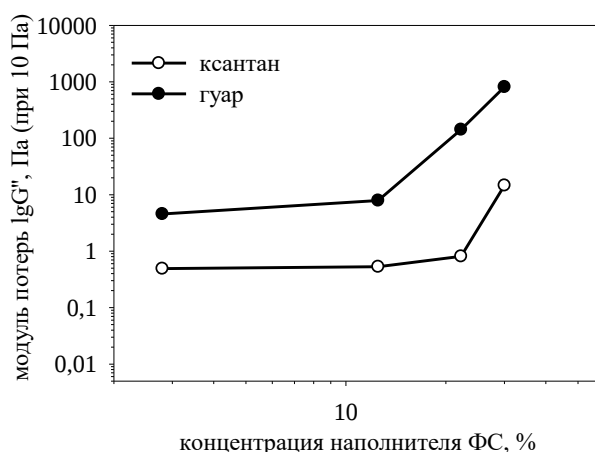


Рисунок 3.16 – Модуль потерь G'' суспензий на основе ксантана и гуара при температуре 35 °С в зависимости от содержания магнитных частиц феррита стронция при напряжении 10 Па

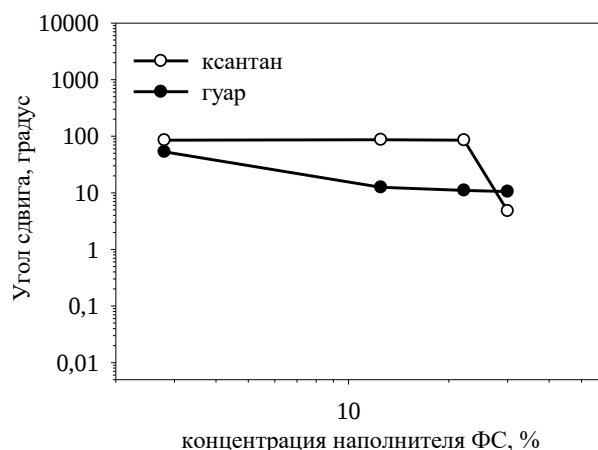


Рисунок 3.17 – Концентрационная зависимость угла фазового сдвига для суспензий на основе ксантана и гуара при напряжении 10 Па

Из рисунка 3.17 видно, что угол сдвига для суспензий на основе растворов ксантана имеет постоянное значение $\sim 85^\circ$ при малых концентрациях ФС и резко уменьшается до $\sim 5^\circ$ при 30%-ом содержании наполнителя. Для суспензий на основе растворов гуара угол сдвига монотонно уменьшается от величин $\sim 40^\circ$ при низкой концентрации ФС и до $\sim 10^\circ$ при 30%. Эти данные показывают, что системы на основе раствора ксантана при концентрации ФС 2,8; 12,5; 22,2 % представляют собой жидкости, для которых преобладает вязкое течение. Напротив, системы на основе растворов гуара при всех степенях наполнения характеризуются существенным упругим вкладом, при высоких степенях наполнения этот вклад становится доминирующим. То есть системы на основе гуара ведут себя как истинные гели.

В целом, представленные данные показывают, что для предотвращения агрегирования магнитных частиц в реакционной смеси для синтеза феррогелей целесообразно использовать полимерные загустители, в частности природные полисахариды - гуар и ксантан. Их водные растворы даже при низкой концентрации обеспечивают существенное увеличение вязкости системы. При этом результаты реологических исследований показывают, что загущение суспензии полимерными загустителями более эффективно при высоком содержании магнитного наполнителя.

3.4 Основные результаты главы 3

Процесс синтеза феррогеля на основе полиакриламида включает как химическую реакцию полимеризации трехмерной сетки, так и обеспечение распределения магнитных частиц в ходе ее формирования. В химическом отношении реакция синтеза феррогеля мало чем отличается от реакции синтеза гидрогеля полиакриламида, не содержащего магнитных частиц. В то же время обеспечение распределения МНЧ в сетке феррогеля ставит физико-химические задачи, решение которых для ряда систем было рассмотрено в данной главе.

Было показано, что магнитные наночастицы оксида железа полученные методом ЛИ, а точнее их водные суспензии способны самостабилизироваться при диспергировании воздушно-сухих частиц. Показаны этапы распределения частиц по размерам в суспензии при стабилизации. В исходной суспензии размер магнитных наночастиц оксида железа содержал как отдельные частицы, так и крупные их агрегаты размерами 44 и 230 нм соответственно. Для предотвращения появления агрегатов в суспензии был введен электростатический стабилизатор – цитрат натрия, который способствовал образованию двойного электрического слоя на поверхности частиц, что безусловно помогло провести деагрегирование суспензии при ультразвуковой обработке. Так же было проведено отделение более мелких частиц оксида железа в суспензии с помощью центрифугирования в течение 5 минут при 9000 об./мин., по итогу которого средний размер частиц в суспензии составил 34 нм.

Теоретически показано, что электростатическая стабилизация не позволяет получать устойчивые системы с преобладанием магнитных взаимодействий, в частности в суспензиях наночастиц железа. Рассмотрение модифицированным методом ДЛФО показало, что магнитные межчастичные силы притяжения доминируют над силами электростатического отталкивания. Конкурировать с магнитными силами может только стерическое отталкивание, которое сильно зависит от толщины адсорбционных слоев на поверхности частиц. Поэтому использование стерических полимерных стабилизаторов

является единственной возможностью синтеза феррогелей при наличии сильных магнитных взаимодействий между частицами.

Показано, что в качестве таких стабилизаторов могут выступать природные полисахариды, такие как гуар и ксантан, которые создают адсорбционные слои, способные предотвращать агрегирование магнитных частиц, обладающих ненулевым магнитным моментом. Изучены закономерности реологического поведения суспензий магнитных частиц гексаферрита стронция. Обнаружено, что в суспензиях на основе гуара упругие свойства выражены сильнее, чем для суспензий на основе раствора ксантиана. Полученные результаты реологических исследований демонстрируют, что гуар и ксантан являются эффективными загустителями для введения высокого содержания магнитного наполнителя при синтезе феррогелей на основе полиакриламида.

ГЛАВА 4 ТЕРМОДИНАМИКА ГИДРАТАЦИИ И МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФЕРРОГЕЛЯХ

В структуре феррогеля присутствуют три компонента: полимерная сетка, внедренные твердые магнитные частицы и вода. Рассмотрим последовательно термодинамические особенности взаимодействия этих компонентов друг с другом.

Основным видом парного молекулярного взаимодействия, который определяет степень набухания геля является взаимодействие полимерной сетки с жидкой средой. То есть, для исследуемых систем это – взаимодействие сетки ПАА с водой.

4.1 Термодинамика гидратации ПАА

В таблице 4.1 представлены данные о степенях набухания в воде гидрогелей ПАА, различающихся степенью сшивки.

Степень набухания определяли гравиметрическим методом по сухому остатку. Измеряли массу набухшего и высушенного геля. Гели высушивали при температуре 80 °С в течение 2 суток до постоянной массы. Значения равновесной степени набухания рассчитывали по формуле 2.2.

Значения степени набухания, рассчитанные по уравнению (2.2) относятся к образцам гидрогелей.

Таблица 4.1 – Степень набухания гелей ПАА в воде в зависимости от степени сшивки

Степень сшивки	Степень набухания ПАА в воде (α_0)
1:300	41.8
1:200	23.1
1:100	12.7
1:50	10.4

Полученные данные изображены на рисунке 4.1 в виде зависимости степени набухания гелей ПАА от степени сшивки.

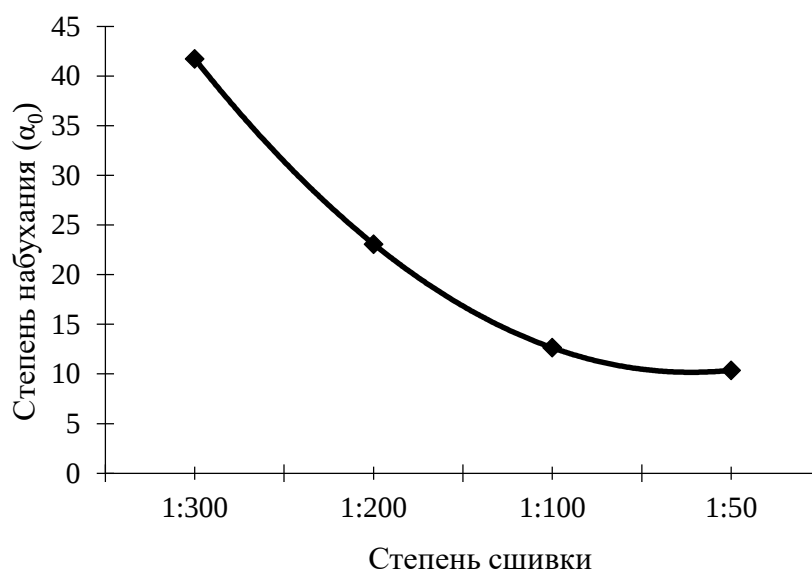


Рисунок 4.1 – Зависимость степени набухания гелей ПАА в воде от степени сшивки

На рисунке 4.2 представлена концентрационная зависимость энтальпии разбавления ($\Delta H_{\text{разб}}$) растворов ПАА в воде.

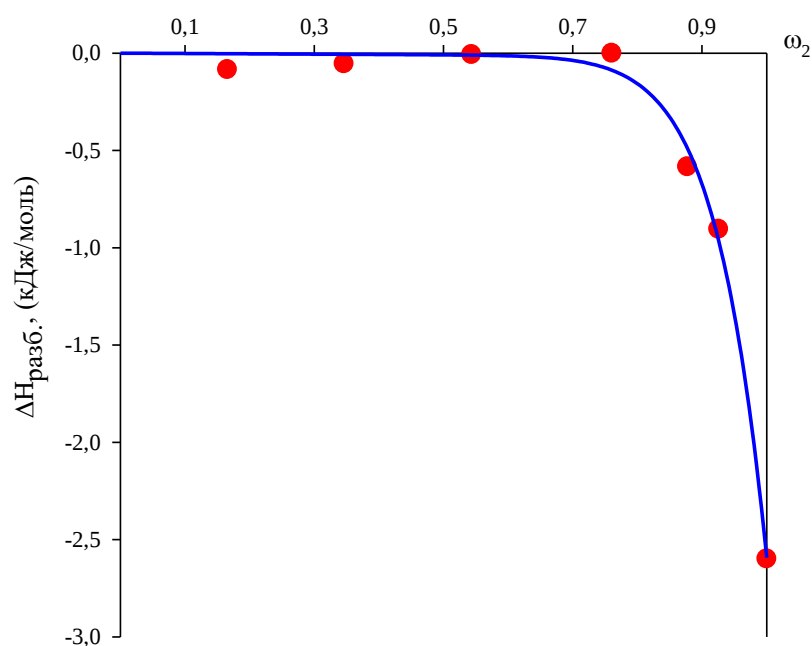


Рисунок 4.2 – Концентрационная зависимость энтальпии разбавления растворов ПАА в воде при $T=25^\circ\text{C}$.

Из рисунка 4.1 видно, что степень набухания гелей ПАА в воде закономерно уменьшается с увеличением степени сшивки, что связано с затруднением проникновения воды в более плотную полимерную сетку. Степень набухания гелей при сшивке 1:50 в четыре раза меньше по сравнению с полученным значением для гидрогелей, имеющих

сшивку 1:300. Рыхлая сетка гидрогелей на основе полиакриламида более подвижна и способствует большему проникновению растворителя в полимерную матрицу геля.

Взаимодействие молекул воды с сеткой ПАА было оценено на модельной системе – лПАА. При этом предполагалось, что парное межмолекулярное взаимодействие с участием звена ПАА, включенного в сетку, мало отличается от взаимодействия со звеном ПАА в линейной цепи ПАА.

Значения энтальпии на рисунке 4.2 при $\omega_2=1$, соответствуют энтальпии растворения чистого полимера в расчете на 1 грамм полимера. Энтальпия растворения принимает большие отрицательные значения $\Delta H_{\text{раст}} = -113.9$ Дж/г. Абсцисса точек на кривой соответствует концентрации заранее приготовленного водного раствора ПАА, который подвергался разбавлению в калориметрическом эксперименте. Ордината точек соответствует значению энтальпии разбавления от заданной концентрации до «бесконечно малой» в расчете на 1 грамм полимера. В качестве «бесконечно малой» рассматривали концентрацию около 0.1%, которая соответствовала соотношению фактического объема калориметрической камеры и массы навески. Из рисунка 4.2 видно, концентрационная зависимость энтальпии разбавления растворов ПАА лежит в области отрицательных значений, при этом энтальпия разбавления растворов с весовой долей ПАА менее 0.8 близка к нулю. При большем содержании ПАА энтальпия разбавления значительно увеличивается по абсолютному значению.

Такой ход зависимости энтальпии разбавления типичен для растворов стеклообразных полимеров, и согласно имеющейся в литературе теоретической модели [122] она описывается уравнением:

$$\Delta H_{\text{разб}} = \chi RT \phi_2 + \varepsilon_{\text{ког}} \phi_V^0 \phi_2^{(1/\phi_V^0)-2}, \quad (4.1)$$

где χ – параметр Флори-Хаггинса, ϕ_2 – объемная доля полимера в растворе, $\varepsilon_{\text{ког}}$ – энергия когезии полимера и ϕ_V^0 – объемная доля неравновесных вакансий в структуре полимера.

В основу данной модели заложены представления о том, что при растворении стеклообразного полимера и разбавлении его концентрированных растворов выделяется теплота, связанная с разрушением неравновесной упаковки стекла, и с переходом полимера в равновесное эластическое состояние. Стеклообразное состояние для полимеров является термодинамически неравновесным. Полимерная цепь или ее звенья практически не перемещаются. Поэтому упаковка макромолекул более рыхлая, чем равновесная упаковка. При разбавлении наблюдается сжатие полимера, сопровождающееся тепловыделением [99].

Концентрационная зависимость на рисунке 4.2 была аппроксимирована уравнением 4.1. При этом значения весовой доли ПАА в растворе были пересчитаны в значения объемной доли по уравнению:

$$\phi_2 = \frac{\omega_2/\rho_2}{\omega_2/\rho_2 + \omega_1/\rho_1}, \quad (4.2)$$

где ω_2 , ω_1 – весовые доли полимера и воды, ρ_2 , ρ_1 – плотности полимера и воды.

Рассчитанные значения параметров модели при аппроксимации экспериментальной зависимости составили: $\varepsilon_{ког} = -38.4$ кДж/моль, $\chi = -0.01$, $\phi_v^0 = 0.07$. Близкое к нулю значение параметра Флори-Хаггинса χ означает, что ПАА и вода взаимодействуют практически без теплового эффекта, то есть атермически. Это, однако, не означает, что между молекулами воды и звеньями ПАА отсутствует межмолекулярное взаимодействие. Параметр Флори-Хаггинса связан с энергией взаимообмена, то есть с разностью энергии разнородных и однородных контактов. Близость к нулю параметра χ означает, что взаимодействие молекул воды со звеньями ПАА характеризуется приблизительно тем же значением энергии, что и взаимодействие в индивидуальных компонентах.

В системе ПАА – вода оба компонента обладают как электроно-донорной функцией за счет наличия неподеленных электронных пар у атома кислорода, так и электроно-акцепторной функцией за счет атомов водорода, связанных с полярным атомом. В этой связи при анализе гидратации гелей ПАА представляет интерес исследование модельных систем, в которых электроно-донорноакцепторная функция среды набухания геля изменяется путем добавления к воде другого растворителя. В качестве такого растворителя мы взяли ДМСО – апротонный растворитель, который имеет только электроно-донорную функцию, но не имеет электроно-акцепторной. То есть в смесях вода/ДМСО с увеличением содержания ДМСО последовательно ослабляется электроно-акцепторная функция.

Для определения степени набухания гидрогелей в смеси ДМСО-вода готовились растворы ДМСО в воде объемом 10 мл с содержанием ДМСО от 0 до 100%. Затем вырезали образцы гелей ПАА равного размера, примерно 0.2 см^3 , взвешивали и помещали в бюксы с растворами. После чего каждые сутки взвешивали до достижения постоянной массы. Относительную степень набухания (β) определяли по формуле:

$$\beta = \frac{m_2}{m_1}, \quad (4.3)$$

где m_1 и m_2 – массы геля до и после помещения в смесь растворителей.

Результаты измерения относительной степени набухания гидрогелей ПАА в смесях вода/ДМСО приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Относительная степень набухания гидрогелей ПАА с разной степенью сшивки в смесях ДМСО-вода от содержания ДМСО

$\omega_{\text{ДМСО}}, \%$	$V^*_{\text{ДМСО}}, \text{мл}$	$V_{\text{воды}}, \text{мл}$	Относительная степень набухания (β)			
			1:300	1:200	1:100	1:50
0	0	10	1.06	1.07	1.22	1.27
10	1	9	1.02	0.97	1.06	1.01
20	2	8	0.96	0.84	1.03	0.95
30	3	7	0.77	0.73	0.86	0.86
40	4	6	0.65	0.66	0.81	0.79
50	5	5	0.60	0.59	0.73	0.72
60	6	4	0.56	0.56	0.66	0.61
70	7	3	0.54	0.55	0.64	0.59
80	8	2	0.56	0.56	0.65	0.63
90	9	1	0.62	0.60	0.66	0.76
100*	10	0	0.64	0.64	0.81	0.85
*Указано содержание ДМСО в смеси ДМСО/вода, в которую помещали образец геля. При этом не учитывали количество воды в набухшем образце геля. С учетом этого количества содержание ДМСО в системе составляло около 98%						

Данные из таблицы 4.2 представлены на рисунке 4.3 как зависимость относительной степени набухания гидрогелей ПАА в смесях ДМСО-вода от содержания ДМСО в смешанном растворителе.

Результаты, приведенные на рисунке 4.3, показывают, что степень набухания гелей ПАА в ДМСО меньше, чем в воде. К тому же, для гелей ПАА, в смеси ДМСО-вода, степень набухания зависит от содержания ДМСО по кривой с минимумом. При добавлении ДМСО к воде происходит плавное убывание степени набухания по мере увеличения концентрации ДМСО до 70%, затем наблюдается ее небольшое увеличение.

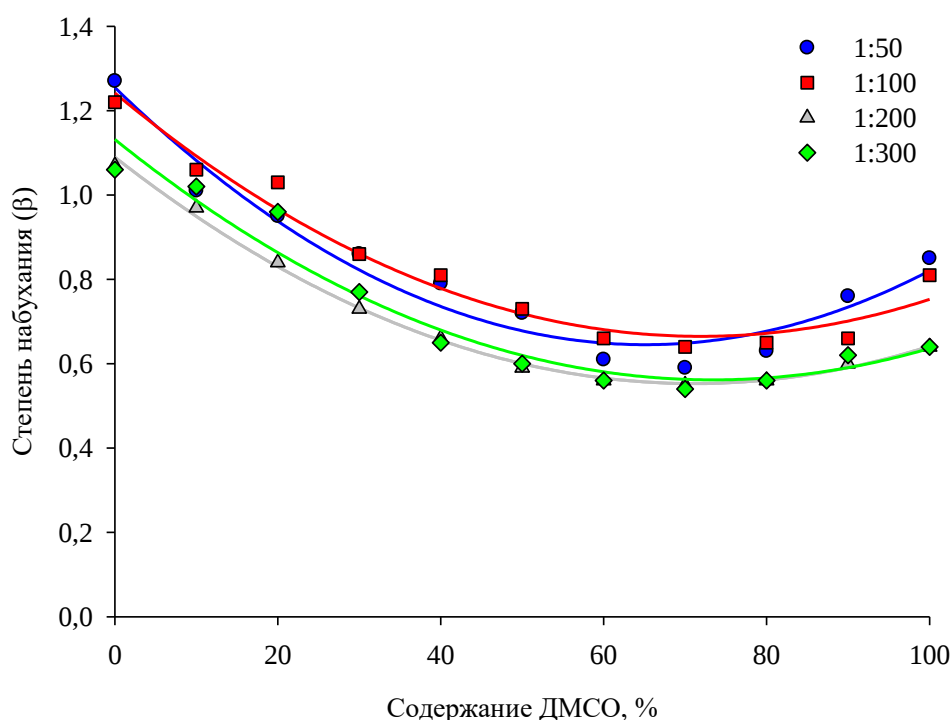


Рисунок 4.3 – Зависимость относительной степени набухания гелей ПАА с разной степенью сшивки в смесях ДМСО-вода от содержания ДМСО в смешанном растворителе.

Абсолютную степень набухания (α) геля ПАА в смеси ДМСО-вода рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \beta * (\alpha_0 + 1) - 1, \quad (4.4)$$

где α_0 – исходная равновесная степень набухания геля ПАА в воде до помещения в смесь ДМСО-вода.

Полученные данные абсолютной степени набухания гелей ПАА с разной степенью сшивки в смесях ДМСО-вода (по формуле 4.4) приведены в таблице 4.3.

Так как в растворы ДМСО-вода помещали набухшие в воде гели ПАА, то в общий объем растворов нужно учитывать воду, находящуюся в гидрогеле. Поэтому все массовые доли ДМСО в таблице 4.2 приведены с погрешностью. Чтобы последняя точка соответствовала абсолютной степени набухания в 100% ДМСО без погрешности на содержание в геле воды, были проведены дополнительные измерения. Для этого набухший в воде гель ПАА высушивали при температуре 353 К, помещали в 10 мл ДМСО, после чего каждые сутки взвешивали до достижения постоянной массы и рассчитывали абсолютную степень набухания геле ПАА в 100% ДМСО. Также был произведен перерасчет объемной

доли 100% ДМСО с погрешностью на воду, теперь это значение соответствует для всех степеней сшивки гелей ПАА примерно 98% ДМСО.

Таблица 4.3 – степень набухания гидрогелей ПАА с разной степенью сшивки в смесях вода/ДМСО в зависимости от содержания ДМСО

$\omega_{\text{ДМСО}}, \%$	Абсолютная степень набухания (α)			
	1:300	1:200	1:100	1:50
0	44.3	24.8	15.7	13.4
10	42.6	22.4	13.5	10.5
20	40	19.2	13.1	9.8
30	31.9	16.6	10.7	8.8
40	26.8	14.9	10.1	8
50	24.7	13.2	9	7.2
60	22.9	12.5	8	5.9
70	22.1	12.2	7.7	5.7
80	22.9	12.5	7.9	6.2
90	25.5	13.5	8	7.6
98	26.4	14.4	10.1	8.7
100	0.1	0.1	0.2	0.2

На рисунке 4.4 изображены данные из таблицы 4.3 как зависимость абсолютной степени набухания гидрогелей ПАА в смесях вода/ДМСО в зависимости от содержания ДМСО в смешанном растворителе.

Из рисунка 4.4 видно, что добавление апротонного растворителя ДМСО к воде уменьшает степень набухания гелей ПАА. Абсолютная степень набухания монотонно уменьшается с увеличением концентрации ДМСО в растворе до 70 %, затем незначительно возрастает при увеличении концентрации ДМСО до 98%, после чего резко уменьшается почти до 0 при 100% содержании ДМСО. Это означает, что полное блокирование электроно-акцепторной функции приводит к отсутствию сольватации сетки ПАА.

Калориметрически были измерены значения энтальпии набухания гелей полиакриламида со степенью сшивки 1:100 в воде, ДМСО и в смесях вода/ДМСО. В таблице 4.4 приведена зависимость энтальпии набухания ПАА от состава смеси ДМСО-вода.

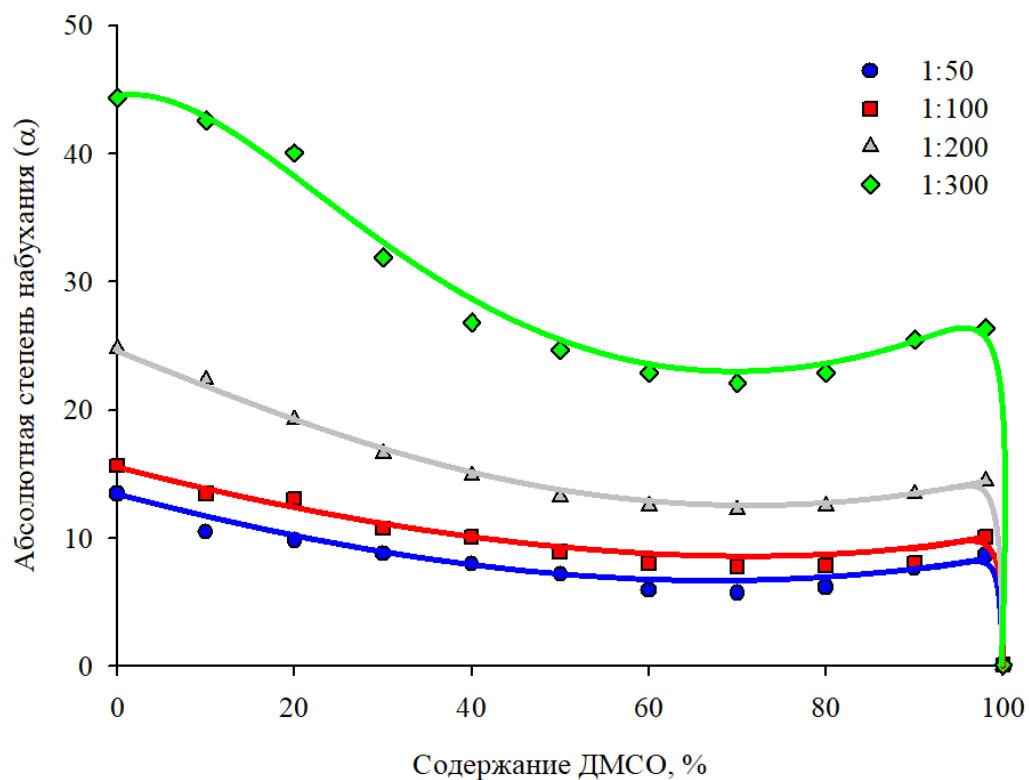


Рисунок 4.4 – Зависимость абсолютной степени набухания гелей ПАА с разной степенью сшивки в смесях ДМСО-вода от содержания ДМСО

Таблица 4.4 – Значения энтальпии набухания гелей ПАА со сшивкой 1:100 от состава смеси вода/ДМСО.

$\omega_{\text{ДМСО}}, \%$	$\omega_{\text{вода}}, \%$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
0	100	-101.9
10	90	-114.4
20	80	-112.6
30	70	-110.2
40	60	-99.4
50	50	-91.1
60	40	-6.5
70	30	-4.2
80	20	-1.5
90	10	-1.6
100	0	-7.3

На рисунке 4.5 изображена зависимость энтальпии набухания ПАА от содержания ДМСО в смеси.

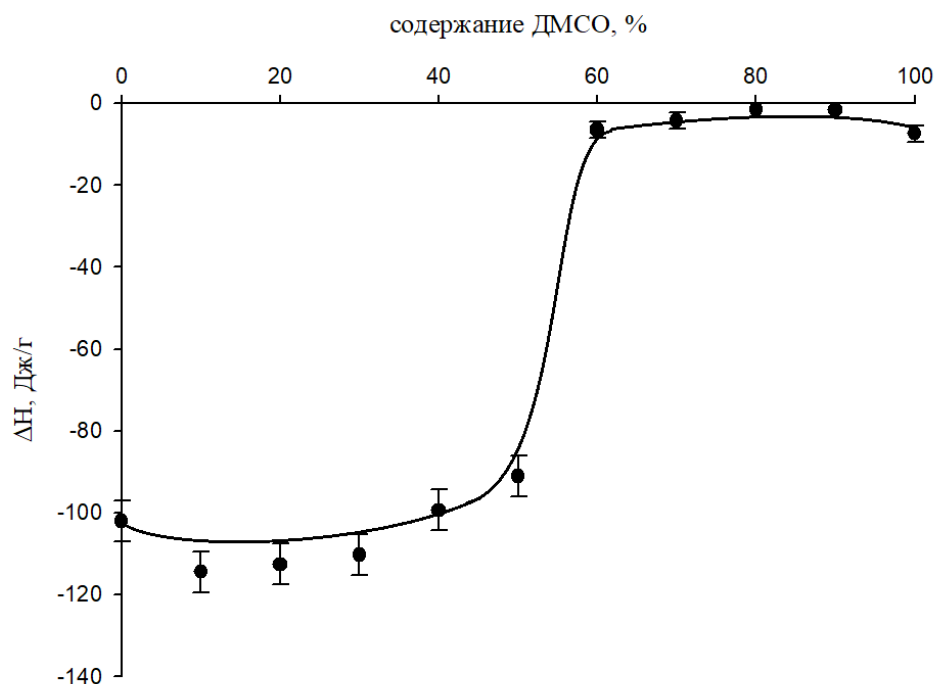


Рисунок 4.5 – Зависимость энтальпии набухания гелей ПАА в смесях ДМСО-вода от содержания ДМСО в смешанном растворителе

Видно, что энтальпия взаимодействия полиакриламида с водой принимает очень большие отрицательные значения, а в случае ДМСО очень маленькие. При увеличении содержания ДМСО от 0 до 50% энтальпия набухания незначительно уменьшается по абсолютной величине, а в интервале 50 – 60% ДМСО происходит резкое, более чем на порядок, уменьшение абсолютных значений энтальпии набухания. В целом такой вид зависимости свидетельствует о том, что ПАА существенно сильнее взаимодействует с молекулами воды, проявляющими как донорную, так и акцепторную функции, но не взаимодействует с ДМСО, который проявляет только электроно-донорную функцию. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что при взаимодействии ПАА с водой, молекулы воды выступают в качестве акцептора электронов, а звенья ПАА являются донорами электронной пары. Резкое уменьшение энтальпии набухания в диапазоне 50 – 60% ДМСО, по-видимому, связано с тем, что парное донорно-акцепторное взаимодействие ДМСО-вода связывает молекулы воды и они вытесняются из гидратной оболочки ПАА.

4.2 Термодинамика адгезионного взаимодействия ПАА с магнитными наночастицами

Для оценки взаимодействия ПАА и МНЧ были проведены калориметрические измерения в бинарных композитах на основе линейного ПАА. По этим измерениям рассчитывали энтальпию смешения ΔH_m композита, что необходимо для оценки межфазной адгезии между ПАА и частицами.

Энтальпия смешения (ΔH_m) для полиакриламидного композита, наполненного МНЧ, не может быть измерена напрямую. Поэтому для экспериментального определения величин энтальпии смешения использовали термохимический цикл, приведенный на рисунке 4.6:

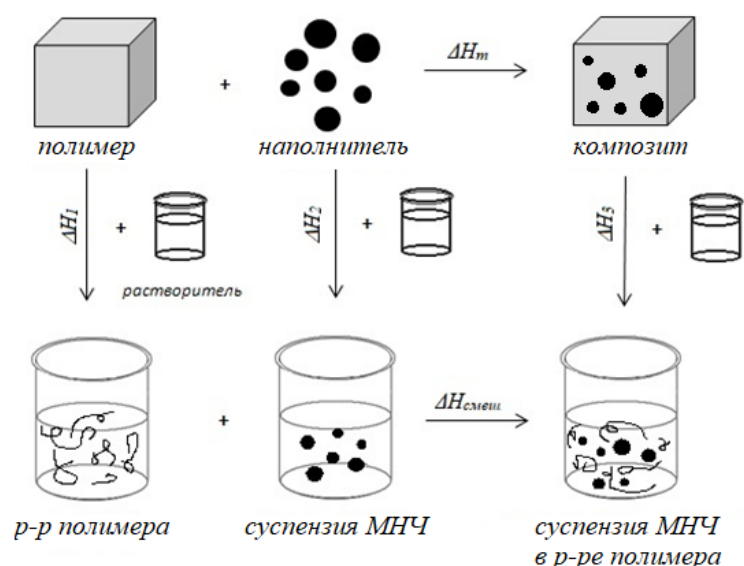


Рисунок 4.6 – Термохимический цикл для оценки взаимодействия полимера и твердых частиц наполнителя

В представленном на рисунке 4.6 термохимическом цикле экспериментально измеряли теплоту растворения полимера в большом избытке растворителя (ΔH_1), энтальпию смачивания наполнителя растворителем (ΔH_2) и теплоты растворения композитов, содержащих полимер и наполнитель, в большом избытке того же растворителя (ΔH_3). Термин «растворение» по отношению к композиту применен с долей условности, поскольку в этом процессе растворяется только полимер, а частицы наполнителя образуют суспензию в растворе полимера. Величину $\Delta H_{смеш}$ суспензии наполнителя и разбавленного раствора полимера измеряли в независимом опыте. Как правило, для всех систем она

находилась в пределах экспериментальной погрешности калориметрических измерений. В дальнейших расчетах этой величиной пренебрегали.

В качестве общего растворителя при исследовании композитов на основе ПАА использовали дистиллированную воду. Расчет энтальпии смешения полимерного композита с разным соотношением полимер/наполнитель проводили по уравнению:

$$\Delta H_m = (1-\omega) \cdot \Delta H_1 + \omega \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3, \quad (4.5)$$

где ΔH_1 растворения полимера; ΔH_2 смачивания наполнителя; ΔH_3 растворения композита.

На рисунке 4.7 представлена энтальпия растворения в воде композитов ПАА/FeOx в зависимости от массовой доли наполнителя в композите. Показано два случая: взаимодействие ПАА с частицами с исходной поверхностью (рисунок 4.7 А) и с частицами, стабилизированными цитратом натрия (рисунок 4.7 Б).

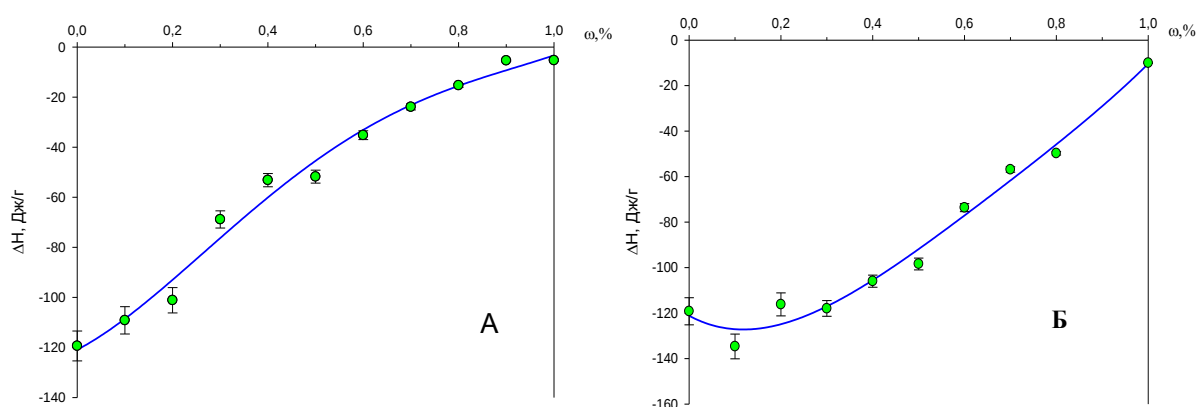


Рисунок 4.7 – Концентрационная зависимость энтальпии растворения в воде композитов ПАА/FeOx: А) частицы не обработаны цитратом натрия; Б) частицы обработаны цитратом натрия

Из рисунка 4.7 видно, что значения энтальпии растворения отрицательны во всех случаях. Энтальпии растворения чистого ПАА отвечает точка на левой оси ординат, она принимает большое отрицательное значение -120 Дж/г. Значению энтальпии смачивания порошка FeOx отвечает точка на правой оси ординат. Для FeOx энтальпия смачивания составила -5.5 Дж/г, для FeOx с поверхностью, обработанной цитратом натрия, -10 Дж/г. Энтальпия растворения композитов принимает промежуточные значения между энтальпией растворения ПАА и энтальпией смачивания FeOx.

Значения энтальпии смешения, рассчитанные по уравнению 4.5 приведены на рисунке 4.8 в зависимости от массовой доли МНЧ оксида железа в композите с ПАА.

Зависимости представленные на рисунке 4.9 для композиций ПАА с ММЧ Fe_3O_4 ведут себя идентично композитам наполненным FeOx с исходной поверхностью.

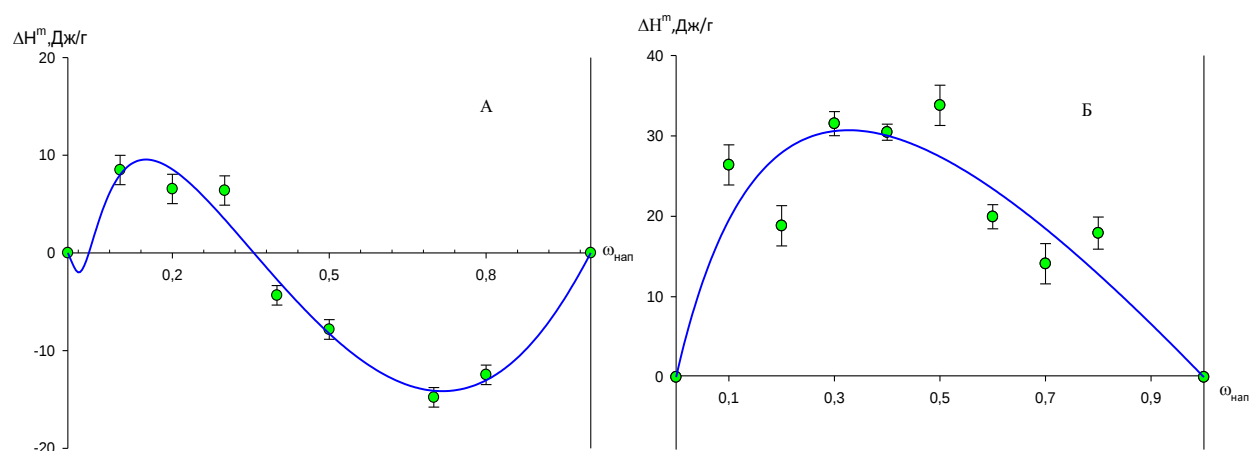


Рисунок 4.8 – Зависимость энтальпии смешения от массовой доли наполнителя в композитах ПАА/ FeOx : А) частицы без стабилизатора; Б) частицы обработаны цитратом натрия.

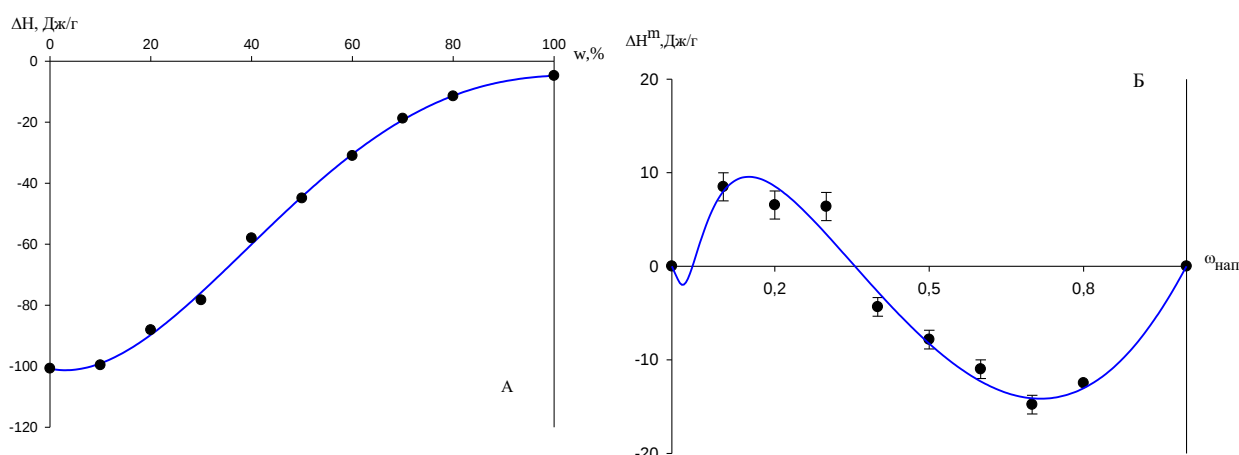


Рисунок 4.9 – А: Концентрационная зависимость энтальпии растворения композиции ПАА/ Fe_3O_4 ; Б: Энтальпия смешения композита ПАА/ Fe_3O_4 при 298 К в зависимости от массовой доли

Из рисунка 4.8 А видно, что энтальпия смешения ПАА с частицами FeOx с исходной поверхностью имеет знакопеременный вид. Отрицательные значения ΔH_m связаны с взаимодействием на границе раздела. Это связано с образованием молекулярных контактов звеньев полимера с поверхностью частиц наполнителя. Положительный вклад обусловлен структурными изменениями в полимерной матрице. В исследуемой системе он в основном определяется неравновесной упаковкой макромолекул полимера, происходящих в стеклообразном состоянии. Рисунок 4.8 Б показывает, что зависимость

энтальпии смешения ПАА с частицами FeOx с поверхностью, обработанной цитратом натрия, находится в области положительных значений энтальпии. Полученные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие полимерной матрицы с магнитными частицами оксида железа обработанного цитратом натрия плохое. Поэтому, можно сделать вывод, что применение цитрата натрия в качестве стабилизатора ухудшает адгезионное взаимодействие МНЧ FeOx с ПАА.

Исходя из полученных данных и сравнения МНЧ оксида железа, обработанных цитратом, и частиц без обработки можно сделать вывод, что для дальнейшего изучения представляют интерес магнитные наночастицы FeOx с исходной поверхностью и микрочастицы Fe₃O₄.

Известно [123], что концентрационная зависимость энтальпии смешения наполненных полимерных систем имеет интегральный характер, который определяется двумя вкладами – $\Delta H_{\text{взаим}}$ и $\Delta H_{\text{стр}}$

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{стр}} \quad (4.6)$$

Вклад энтальпии взаимодействия ($\Delta H_{\text{взаим}}$) является следствием образования молекулярных контактов звеньев макромолекул с поверхностью частиц наполнителя. Данный процесс составляет сущность адгезии полимера к поверхности. В зависимости от химической природы полимера и наполнителя его знак может быть больше или меньше нуля. Для описания вклада энтальпии взаимодействия было использовано уравнение:

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \Delta H_{\text{адз}}^{\infty} \frac{K(1 - \omega_{\text{нан}})\omega_{\text{нан}}S_{\text{уд}}}{K(1 - \omega_{\text{нан}}) + \omega_{\text{нан}}S_{\text{уд}}} \quad (4.7)$$

где $\Delta H_{\text{адз}}^{\infty}$ – предельная энтальпия адгезии в насыщенном адгезионном слое, K – константа достижения адгезионного равновесия, $\omega_{\text{нан}}$ – массовая доля наполнителя в композите, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя.

Структурный вклад ($\Delta H_{\text{стр}}$) проявляется только для систем, в которых полимер находится в стеклообразном или кристаллическом состоянии. Природа структурных изменений и соответственно структурного вклада $\Delta H_{\text{стр}}$ определяется неравновесной упаковкой макромолекул полимера. В случае релаксации структуры и разрушения вакансий при наполнении $\Delta H_{\text{стр}} < 0$, и наоборот, усиление неравновесности приводит к $\Delta H_{\text{стр}} > 0$. Для описания структурного вклада в энтальпию взаимодействия в работе [124] предложено уравнение:

$$\Delta H_{\text{стр}} = -\frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зе}}} \varphi_{\text{пол}} \gamma \exp\left(-\frac{1 - \omega_{\text{нан}}}{\omega_{\text{нан}} S_{\text{уд}} d_{\text{пол}} l_0}\right) \quad (4.8)$$

где ε_{22} – энергия когезии полимера, M_{36} – молекулярная масса звена полимера, $\varphi_{пол}$ – объемная доля полимера, γ – максимальное увеличение доли вакансий вблизи поверхности полимера, $d_{пол}$ – плотность полимера, l_0 – характерная толщина поверхностного адгезионного слоя.

Уравнения (4.6 - 4.8) были использованы для аппроксимации экспериментальных зависимостей энтальпии смешения композитов ПАА/FeO_x (рисунок 4.8А). Аппроксимацию проводили методом наименьших квадратов программным пакетом SigmaPlot 11.0. При расчетах использовали значение энергии когезии ПАА $\varepsilon_{22} = -38.4$ кДж/моль, полученное выше при исследовании разбавления растворов ПАА в воде. Значения подгоночных параметров модели $\Delta H_{адг}^{\infty}$, K , γ , l_0 для композитов ПАА/FeO_x приведены в таблице 4.5. Там же приведены значения параметров для других исследованных систем, которые будут рассмотрены ниже.

Таблица 4.5 – Значения параметров модели для всех исследованных композитов ПАА с МНЧ

	$\Delta H_{адг}^{\infty}$, Дж/м ²	K , м ² /г	l_0 , мкм	γ
ПАА/FeO _x	-10.5	19.0	0.58	0.062
ПАА/Fe ₃ O ₄	-17.8	15.6	1.20	0.070
ПАА/Fe	-110.0	0.4	0.76	0.025
ПАА/ФС	-39.5	7.0	3.30	0.091
ПАА/Ni	-22.1	1.8	0.38	0.005
ПАА/Ni@C	1.9	44.0	0.01	0.085

Параметры $\Delta H_{адг}^{\infty}$ и K характеризуют вклад адгезионного взаимодействия в энтальпию смешения композита. Из таблицы видно, что для системы ПАА/FeO_x характерны отрицательные значения $\Delta H_{адг}^{\infty}$, что свидетельствует об энергетически выгодном взаимодействии ПАА с поверхностью МНЧ в композите.

Концентрационная зависимость энтальпии растворения композиций ПАА с МНЧ Fe в воде от массового содержания наполнителя в композициях представлена на рисунке 4.10 (А).

Из рисунка 4.10 (А) видно, что значения энтальпии растворения композитов с МНЧ Fe лежат в области отрицательных значений. Изменение энтальпии смешения,

рассчитанное по уравнению 4.5 с использованием данных рисунка 4.10 (А), приведено на рисунке 4.10 (Б) в зависимости от массовой доли МНЧ железа.

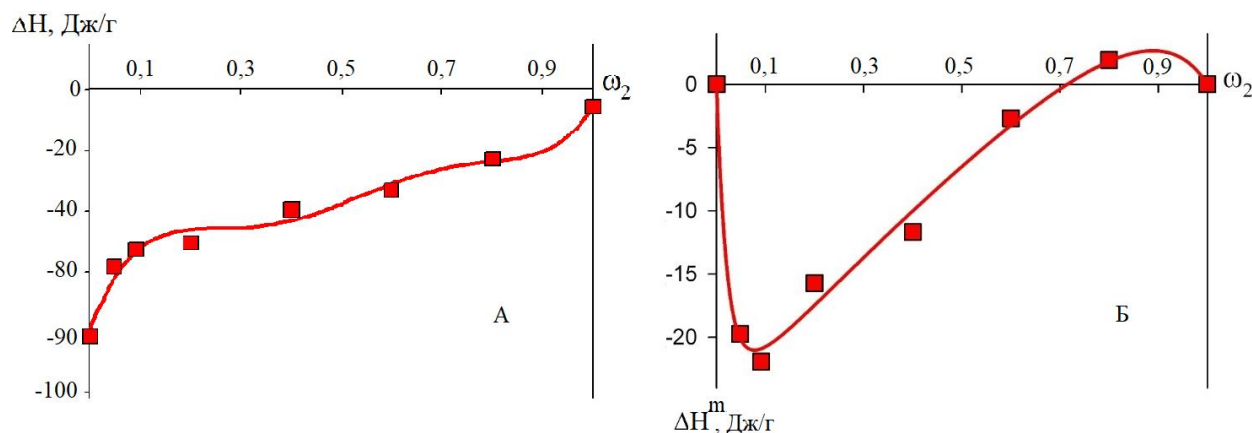


Рисунок 4.10 – А: Концентрационная зависимость энтальпии растворения композиции ПАА/Fe; Б: Энтальпия смешения композита ПАА/Fe при 298 К в зависимости от массовой доли

В широком диапазоне составов (массовая доля МНЧ до 70%) энтальпия взаимодействия между ПАА и МНЧ железа является отрицательной, что означает сильное взаимодействие на границе раздела. Энтальпия смешения при массовой доле МНЧ выше 70% является положительной. Это означает, что присутствует другой вклад в энтальпию смешивания, кроме энтальпии межфазной адгезии, и он становится доминирующим при высоком содержании наполнителя. Сплошная линия на рисунке 4.10 (Б) соответствует аппроксимации экспериментальных точек с использованием уравнений (4.6 – 4.8). Полученные в результате аппроксимации параметры модели приведены в таблице 4.5.

Характерной величиной, определяющей адсорбцию полимера на поверхности частиц в соответствующей используемой модели является энтальпия образования насыщенного адсорбционного слоя. Ее большое отрицательное значение означает, что цепи ПАА сильно взаимодействуют с поверхностью МНЧ железа. Из таблицы 4.5 видно, что величина энтальпии адгезии ПАА к поверхности МНЧ Fe по абсолютной величине на порядок превышает значения энтальпии адгезии ПАА к поверхности МНЧ FeOx.

Сильная адгезия ПАА приводит к необратимой адсорбции его макромолекулярных цепей на поверхности МНЧ железа. Это было подтверждено термическим анализом МНЧ железа с адсорбционным слоем. Адсорбцию ПАА проводили в суспензии МНЧ в 10% водном растворе ПАА. Частицы собирали, а затем снова диспергировали в воде для вымывания свободного ПАА. Было проведено несколько циклов промывки и затем проведен термогравиметрический анализ МНЧ. В соответствии с этим промытые МНЧ

железа содержали около 15% ПАА независимо от количества циклов промывания. Это значение использовалось для оценки параметров δ и σ_p расширенной модели ДЛФО (см. раздел 3.2, уравнение 3.4).

Таким образом, термодинамическое исследование взаимодействия ПАА с поверхностью МНЧ железа обосновывает возможность их стерической стабилизации в водных суспензиях.

Было проведено исследование энтальпии адгезии ПАА к поверхности магнитных наночастиц феррита стронция. Концентрационные зависимости энтальпии растворения и энтальпии смешения композитов ПАА с ФС в воде от массового содержания наполнителя в композите представлены на рисунке 4.11.

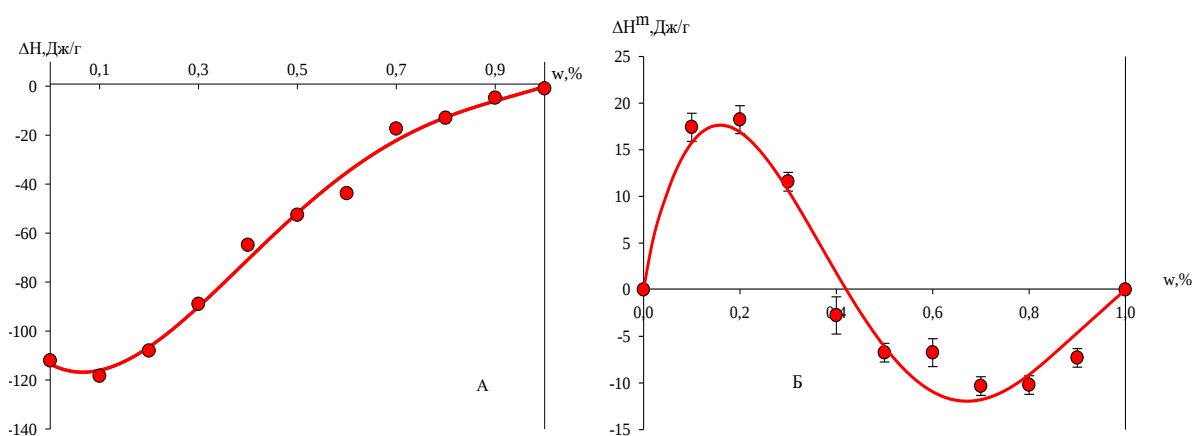


Рисунок 4.11 – А: Концентрационная зависимость энтальпии растворения композитов ПАА/ФС; Б: Энтальпия смешения композита ПАА/ФС при 298 К в зависимости от массовой доли ФС

Из рисунка 4.11 А видно, что концентрационная зависимость энтальпии растворения композитов ПАА с ферритом стронция лежит в области отрицательных значений. Энтальпия растворения ПАА принимает большие отрицательные значения -118 Дж/г, энтальпия смачивания порошка феррита стронция мала -1,0 Дж/г. Зависимость энтальпии растворения от состава композита носит нелинейный характер.

На основании данных рисунка 4.11 А по уравнению 4.5 были рассчитаны значения энтальпии смешения композита ΔH^m , которые представлены на рисунке 4.11 Б. Из рисунка 4.11 Б видно, что зависимость энтальпии смешения композитов от состава является знакопеременной. В области массовой доли ФС от 0 до 0.4 наблюдаются положительные значения энтальпии смешения, а в области от 0.4 до 1 – отрицательные. Положительные значения энтальпии смешения достигают +17 Дж/г, отрицательные -13 Дж/г.

Концентрационная зависимость энтальпии смешения композита, представленная на рис. 4.11 Б была аппроксимирована уравнениями (4.6 – 4.8). Сплошная линия на рис. 4.11 Б является результатом этой аппроксимации. Параметры аппроксимации ΔH_{adg}^{∞} , K , γ , l_0 приведены в таблице 4.5. Интерес представляет величина ΔH_{adg}^{∞} , которая характеризует адгезионное взаимодействие полимерной матрицы ПАА к поверхности частиц ФС в насыщенном адсорбционном слое. Эта величина для композитов ПАА/ФС принимает более отрицательные значения, чем для композитов ПАА/ FeO_x , но меньшие по абсолютной величине, чем для композитов ПАА/Fe.

При оценке взаимодействия ПАА и наночастиц Ni были исследованы наночастицы металлического Ni и наночастицы Ni, покрытые углеродной оболочкой (Ni@C). В качестве модельной системы были исследованы композиты ПАА с теуглеродом (C). Концентрационные зависимости энтальпии растворения композитов ПАА с наночастицами Ni, Ni@C и C в воде от массового содержания наполнителя в композите представлена на рисунке 4.12.

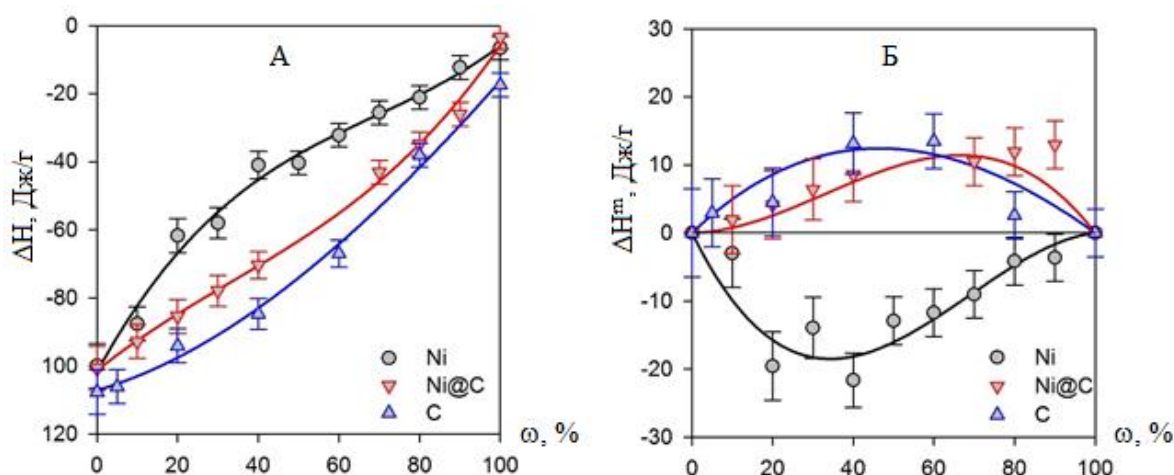


Рисунок 4.12 – Концентрационная зависимость: (А) энтальпия растворения; (Б) энтальпии смешения для композитов ПАА/Ni, ПАА/Ni@C, ПАА/C от массовой доли наполнителя в композите

Из рисунка 4.12 А видно, что концентрационные зависимости энтальпии растворения композитов лежат в области отрицательных значений и носят нелинейный характер. Концентрационная зависимость для композита ПАА с Ni лежит выше, чем зависимости для композитов с Ni@C и C, зависимость для композита с теуглеродом лежит ниже всех, а зависимость для композита с Ni@C занимает промежуточное положение. Эти данные были обработаны по уравнению 4.5 и были рассчитаны значения энтальпии смешения композитов, представленные на рисунке 4.12 Б.

Из рисунка 4.12 Б видно, концентрационная зависимость энтальпии смешения в системе ПАА/Ni лежит в отрицательной области, а концентрационные зависимости энтальпии смешения для систем ПАА/Ni@C и ПАА/C полностью лежат в положительной области значений энтальпии. Отрицательные значения энтальпии смешения для композита ПАА с МНЧ Ni свидетельствуют о хорошем адгезионном взаимодействии с поверхностью. В то же время, для композита ПАА с Ni@C положительные значения энтальпии смешения показывают, что углеродная оболочка не способствует адгезии ПАА к поверхности модифицированных МНЧ. Тот же эффект положительных значений энтальпии адгезии наблюдается и в модельной системе ПАА/C. Это показывает, что именно углеродная оболочка ухудшает взаимодействие с матрицей ПАА.

Концентрационная зависимость энтальпии смешения композитов ПАА с Ni и с Ni@C (рисунок 4.12 Б) была аппроксимирована уравнениями (4.6 - 4.8) и были определены параметры адгезии и структурных измерений в композите. Они приведены в таблице 4.5. Видно, что энтальпия адгезии в насыщенном слое $\Delta H_{адг}^{\infty}$ для МНЧ Ni принимает отрицательные значения, а в случае МНЧ Ni@C значения положительны и близки к нулю.

Сопоставим параметры адгезионного взаимодействия ПАА с поверхностью МНЧ разной природы. Для этого построим концентрационные зависимости энтальпии адгезии ПАА к поверхности МНЧ различной природы, используя модифицированное уравнение Ленгмюра [125].

$$\Delta H_{адг} = \Delta H_{адг}^{\infty} \frac{K C_{пол.}}{1 + K C_{пол.}} \quad (4.9)$$

где $\Delta H_{адг}^{\infty}$ - энтальпия адгезии в насыщенном адгезионном слое; K – константа адсорбции; $C_{пол.}$ - количество полимера, приходящееся на 1 м² поверхности наполнителя.

На рисунке 4.13 приведены изотермы адгезии ПАА к поверхности исследованных МНЧ, рассчитанные по уравнению (4.9) с использованием параметров, $\Delta H_{адг}^{\infty}$ и K представленных в таблице 4.5.

Из рисунка 4.13 и таблицы 4.5 видно, что зависимости энтальпии адгезии от содержания полимера в композите имеют вид кривых с насыщением при увеличении количества полимера, приходящего на единицу площади межфазной поверхности. Отрицательные значения предельной энтальпии адгезии максимальны по абсолютной величине для композитов, содержащих МНЧ Fe, и минимальны для композитов с FeOx. Промежуточное положение занимают изотермы для композитов ПАА/ФС и ПАА/Ni. Положительное значение предельной энтальпии адгезии наблюдается для системы с МНЧ никеля, поверхность которых покрыта углеродной оболочкой. Такой результат

свидетельствует о том, что взаимодействие полимерных цепей ПАА с поверхностью магнитных частиц Ni@C энергетически не выгодно.

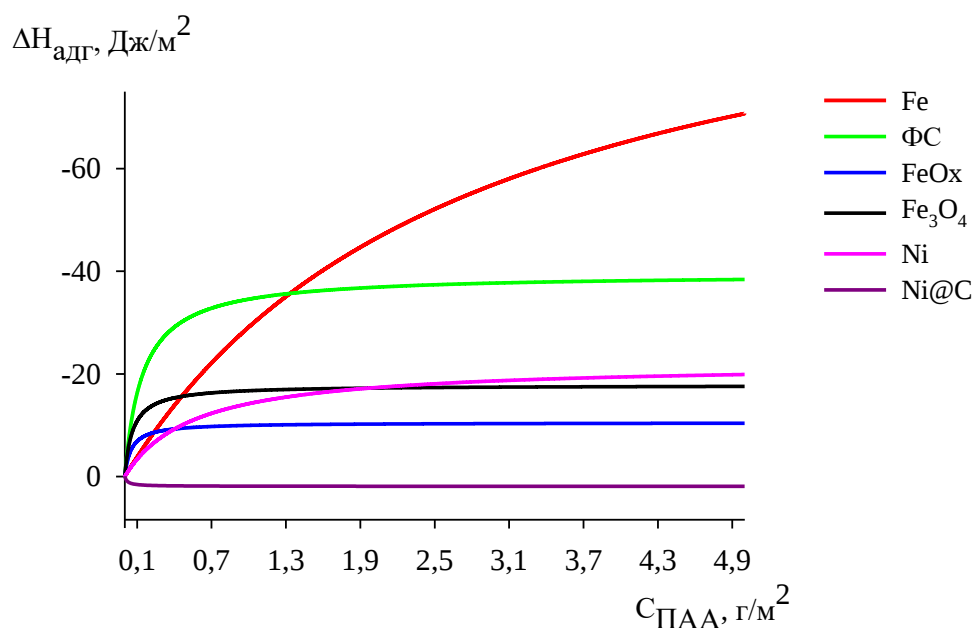


Рисунок 4.13 – Изотермы адгезии ПАА на поверхности МНЧ различной природы

Обращает на себя внимание то, что насыщение изотерм адгезии для частиц оксидной природы (FeOx, Fe₃O₄ и ФС) достигается при заметно меньшем содержании ПАА в расчете на 1 м² поверхности, чем для частиц металлической природы (Fe, Ni). В первом случае изотермы возрастают более резко, во втором случае энтальпия адгезии увеличивается постепенно. В частности, для частиц Fe насыщение достигается при большом содержании ПАА и даже не показано на рис. 4.13, поскольку не укладывается в удобный масштаб представления данных. Эта закономерность является следствием низких значений константы адсорбции K для МНЧ металлической природы (таблица 4.5)

4.3 Влияние МНЧ на степень набухания гелей ПАА

Введение магнитного наполнителя в полимерную матрицу геля позволяет изменять характеристики и свойства образцов. Рассмотрим, как влияют магнитные частицы оксида железа, феррита стронция и металлического никеля на степень набухания полимерной матрицы гелей ПАА. Степень набухания по определению равна массе воды, содержащейся в равновесно набухшем геле, отнесенной к массе сухого вещества геля. Для феррогеля это включает как полимерную матрицу, так и частицы наполнителя. Степень набухания зависит от степени сшивки полимерной сетки и содержания частиц наполнителя в геле.

Поскольку частицы наполнителя не поглощают влагу, то для характеристики набухания наряду со степенью набухания феррогеля в целом (α) целесообразно рассматривать степень набухания полимерной матрицы феррогеля (α'), которая учитывает поправку на содержание наполнителя, и которую рассчитывали по формуле (2.3).

На рисунке 4.14 изображены зависимости степени набухания феррогелей ПАА/FeOx (сшивки 1:100) от содержания МНЧ наполнителя.

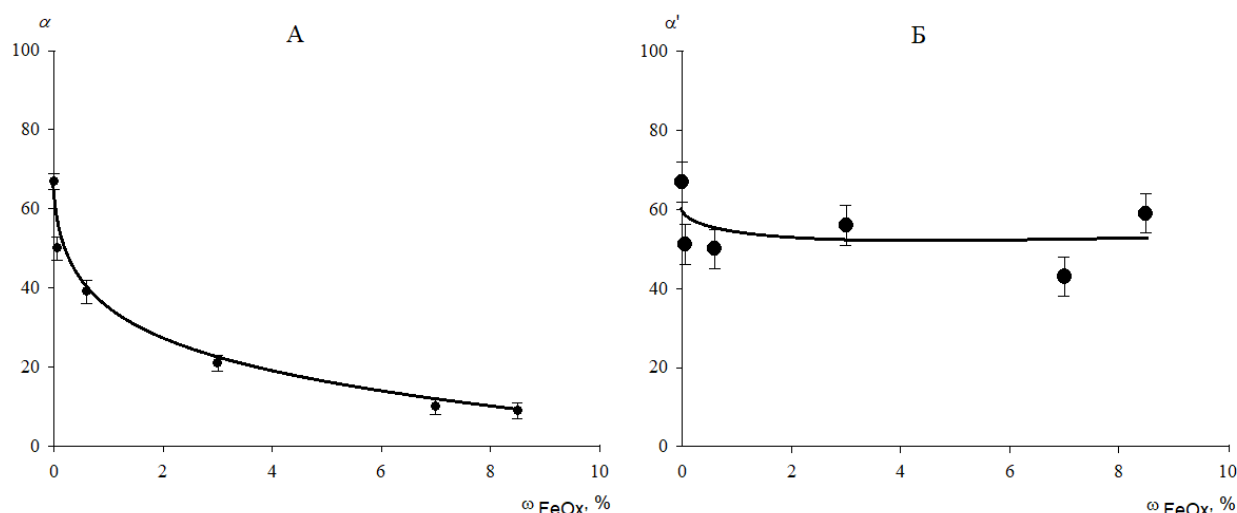


Рисунок 4.14 – Зависимость степени набухания феррогелей ПАА от концентрации магнитного наполнителя FeOx: А - степень набухания наполненного геля; Б - степень набухания полимерной матрицы

Из рисунка 4.14 видно, что степень набухания феррогелей ПАА, наполненных магнитными частицами FeOx, существенно уменьшается при введении МНЧ. В тоже время, степень набухания в расчете только на полимерную матрицу (уравнение 4.11) с увеличением содержания наполнителя практически остается постоянной. Можно сделать вывод, что степень набухания матрицы ПАА мало зависит от присутствия частиц FeOx. Этот результат согласуется с невысоким абсолютным значением энтальпии адгезии ПАА к поверхности МНЧ оксида железа (см. таблицу 4.5, рисунок 4.13)

На рисунке 4.15 представлены значения степени набухания феррогелей ПАА/ФС с разной степенью сшивки в зависимости от содержания наполнителя.

Рисунок 4.15 А демонстрирует зависимость степени набухания феррогеля в целом. Рисунок 4.15 Б показывает зависимости набухания полимерной матрицы геля без учета магнитного наполнителя. Из рисунка 4.15 А видно, что степень набухания феррогелей, наполненных магнитными частицами феррита стронция, существенно уменьшается с увеличением содержания наполнителя независимо от степени сшивки. Рисунок 4.15 Б демонстрирует, что уменьшение набухания полимерной матрицы также происходит, но в

меньшей степени. Наиболее существенное уменьшение степени набухания матрицы (приблизительно на 20%) наблюдается при введении около 5% ФС. Зависимости степени набухания полимерной матрицы и геля наполненного магнитными частицами ФС ведут себя идентично при сшивке 1:50 и 1:100. Как следует из данных таблицы 4.5 и рисунка 4.13 ФС характеризуется более сильным адгезионным взаимодействием с цепями ПАА, что и приводит к снижению степени набухания при введении частиц ФС. В данном случае частицы ФС выступают как дополнительные узлы сетки, что и приводит к уменьшению степени набухания.

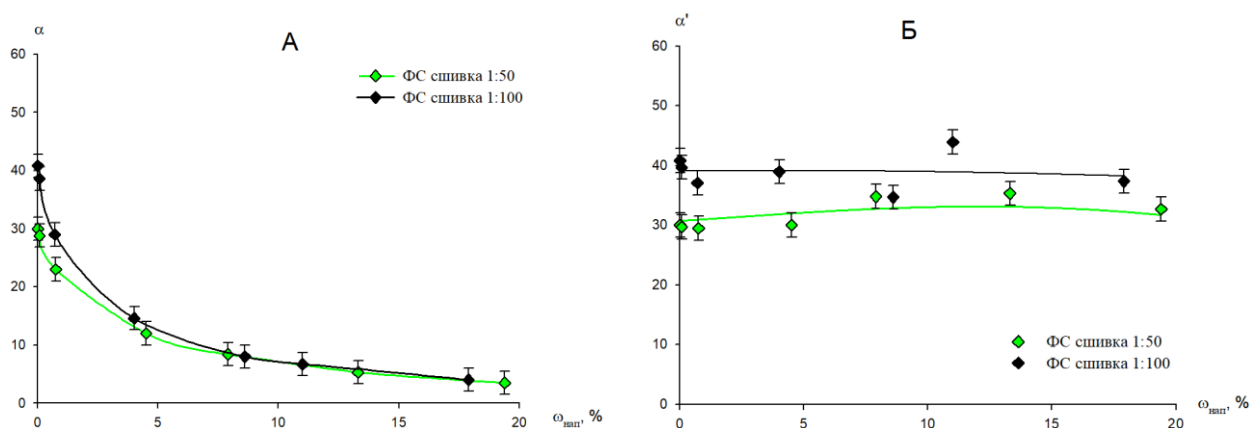


Рисунок 4.15 – Зависимости степени набухания гидро- и феррогелей ПАА/ФС в зависимости от содержания феррита стронция: А – набухание феррогеля в целом; Б – набухание полимерной матрицы без учета частиц наполнителя

На рисунке 4.16 представлена степень набухания феррогелей ПАА, наполненных металлическим никелем и никелем, покрытым углеродной оболочкой, по отношению к степени набухания ненаполненного геля ПАА. Представленные на рисунке 4.16 А данные показывают зависимость относительной степени набухания геля в целом. Данные на рисунке 4.165 Б относятся к степени набухания полимерной матрицы без учета частиц наполнителя.

Изменение эффекта разрыхления полимерной сетки в зависимости от степени сшивки показано на рисунке 4.16.

Из рисунка 4.16 А видно, что степень набухания практически остается неизменной при введении магнитного наполнителя в полимерную матрицу геля. В относительных единицах (рис. 4.16 Б) степень набухания гелей, наполненных магнитными наночастицами Ni, уменьшается, а степень набухания феррогелей, наполненных частицами Ni@C, увеличивается. Полученные данные напрямую связаны с адгезионным взаимодействием ПАА с поверхностью. Видно, что при сильном адгезионном взаимодействии сетка

уплотняется, а при отсутствии взаимодействия она разрыхляется, что подтверждает рисунок 4.16 Б и таблица 4.5.

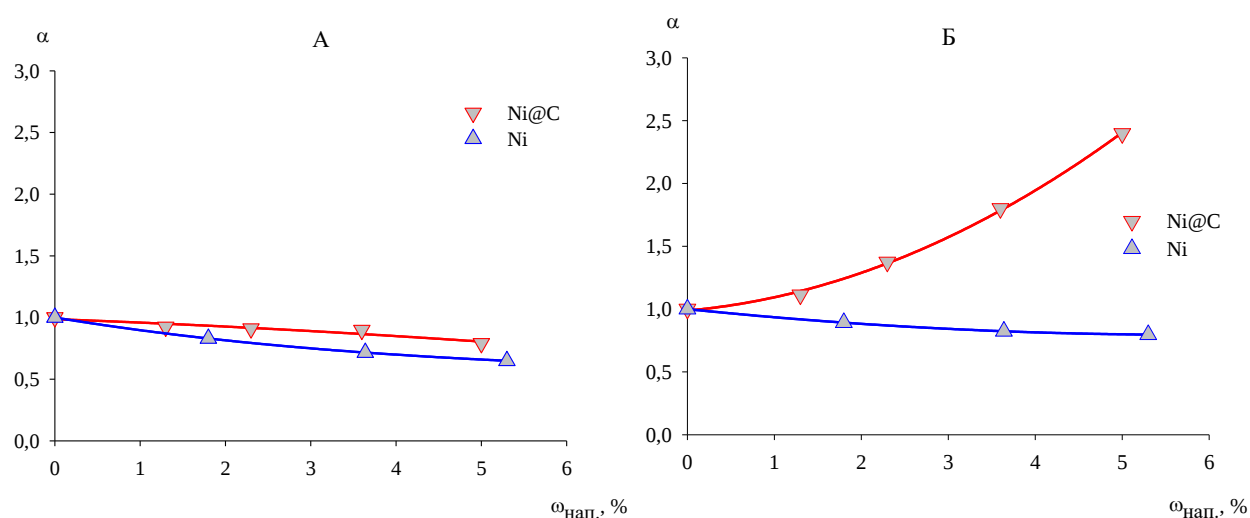


Рисунок 4.16 – Зависимость относительной степени набухания феррогелей ПАА с МНЧ никеля от содержания магнитного наполнителя: А – набухание феррогеля в целом; Б – набухание полимерной матрицы без учета частиц наполнителя (степень сшивки 1:100). Степень набухания феррогеля отнесена к степени набухания ненаполненного геля ПАА

Рисунок 4.17 показывает изменение степени набухания ненаполненных и наполненных МНЧ гелей на примере системы ПАА/ Ni@C.

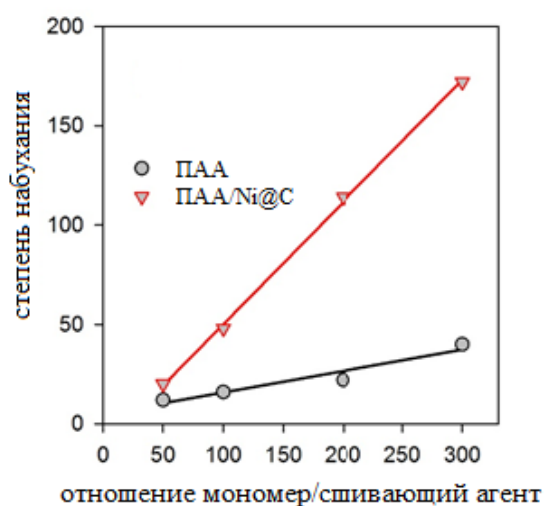


Рисунок 4.17 – Зависимость степени набухания гелей ПАА и феррогелей ПАА/Ni@C от длины участков цепи между сшивками

Из рисунка 4.17 видно, что степень набухания линейно возрастает с увеличением степени полимеризации участков цепи между поперечными связями как ненаполненных,

так и наполненных гелей. Это связано с тем, что развертывание более длинных цепей приводит к большему поглощению воды сеткой геля. При этом наблюдается монотонное увеличение степени набухания как для наполненных гелей, так и образцов, не содержащих магнитный наполнитель. В то же время, как видно из рисунка 4.17, набухание наполненных образцов во всех случаях в несколько раз выше, чем ненаполненных гелей. То есть введение в сетку геля МНЧ Ni@C, которые адгезионно не взаимодействуют с сеткой ПАА, приводит к существенному разрыхлению сетки феррогеля. Этот эффект усиливается при уменьшении степени сшивки сетки геля.

4.4 Сжатие феррогелей при изменении качества растворителя

Одним из наиболее практически важных свойств гелей является их способность существенно изменять свой объем под действием изменения внешних факторов. Для гелей на основе ПАА таким фактором является качество растворителя. Классическими работами по исследованию резкого уменьшения объема в гелях ПАА при добавлении в водную среду ацетона являются работы Танака [126, 127, 128, 129]. Как было показано в этих работах, при увеличении содержания ацетона в среде набухания геля при определенном содержании ацетона происходит резкое сжатие (коллапс) геля, когда его объем уменьшается в несколько раз. Этот переход связывают с переходом 1 рода [130, 130, 131] и его проявление зависит от наличия в цепи ПАА электрически заряженных звеньев полиакриловой кислоты.

Представляло интерес выяснить, влияет ли на коллапс гелей ПАА присутствие в их матрице магнитных частиц. Для этого были исследованы феррогели на основе матрицы ПАА, при синтезе которых в реакционную смесь было добавлено 10% акрилата калия для придания гелям полиэлектролитных свойств. Были синтезированы гели со степенью сшивки 1:50 и 1:100. В матрицу гелей были введены частицы феррита стронция в различной концентрации. Было синтезировано две серии феррогелей: наряду с серией, синтезированной в обычных условиях, была также синтезирована серия феррогелей в условиях наложения магнитного поля интенсивностью 420 мТ.

На рисунке 4.18 представлена зависимость степени набухания феррогелей от весового содержания ФС при степени сшивки 1:50 и 1:100 для феррогелей синтезированных без магнитного поля и при его наложении в процессе синтеза.

Из рисунка 4.18 видно, что степень набухания феррогелей принимает большие значения – от 20 до 140. Это означает что масса воды, содержащейся в феррогеле, во столько раз превышает массу сухого вещества. Такие значения являются типичными для полиэлектролитных гелей [15]. Значения степени набухания для ненаполненного гидрогеля

со степенью сшивки 1:50 составляют около 60, а для гидрогеля со степенью сшивки 1:100 – около 140. Это свидетельствует о том, что редкая сетка удерживает большее количество воды.

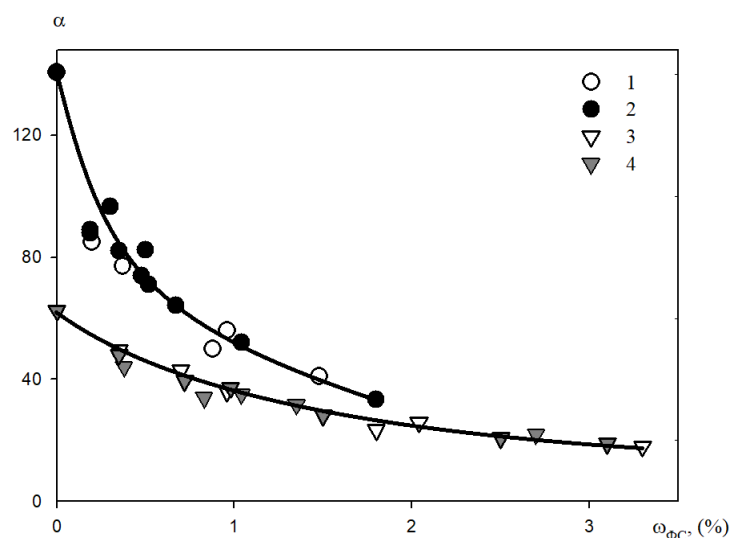


Рисунок 4.18 – Зависимость степени набухания от содержания частиц ФС в феррогеле: 1 – синтез без поля, степень сшивки 1:100; 2 – синтез в магнитном поле 420 мТ, степень сшивки 1:100; 3 – синтез без поля, степень сшивки 1:50; 4 – синтез в магнитном поле 420 мТ, степень сшивки 1:50

Для обеих серий феррогелей (сшивки 1:50 и 1:100) наблюдается значительное – более чем двукратное, уменьшение степени набухания при введении частиц ФС. С одной стороны, это является следствием того, что вводимые твердые частицы ФС, в отличие от полимерной сетки, не способны удерживать воду. С другой стороны, и сама полимерная сетка в присутствии твердых частиц может уплотняться за счет адсорбции полимерных цепей на твердой поверхности частиц [132].

Из рисунка 4.18 также видно, что магнитное поле, прилагаемое к реакционной системе в процессе синтеза, не оказывает влияния на значения равновесной степени набухания обеих серий феррогелей. Значения степени набухания феррогелей, синтезированных без поля, и значения степени набухания феррогелей, синтезированных в поле 420 мТл, лежат на одной кривой в пределах экспериментальной погрешности.

На рисунке 4.19 представлены зависимости степени набухания полимерной матрицы от содержания частиц ФС. Видно, что при увеличении содержания наполнителя в геле степень набухания полимерной матрицы при сшивке 1:50 незначительно уменьшается как для гелей, полученных в магнитном поле, так и без него. При сшивке 1:100 наблюдается более существенное уменьшение относительной степени набухания для всех образцов. То

есть введение частиц ФС уплотняет сетку. Этот эффект аналогичен представленному выше влияний частиц ФС на набухание сетки ПАА (рис. 4.14 Б), что очевидно является следствием адсорбции субцепей ПАА на поверхности частиц, что приводит к эффективному увеличению степени сшивки.

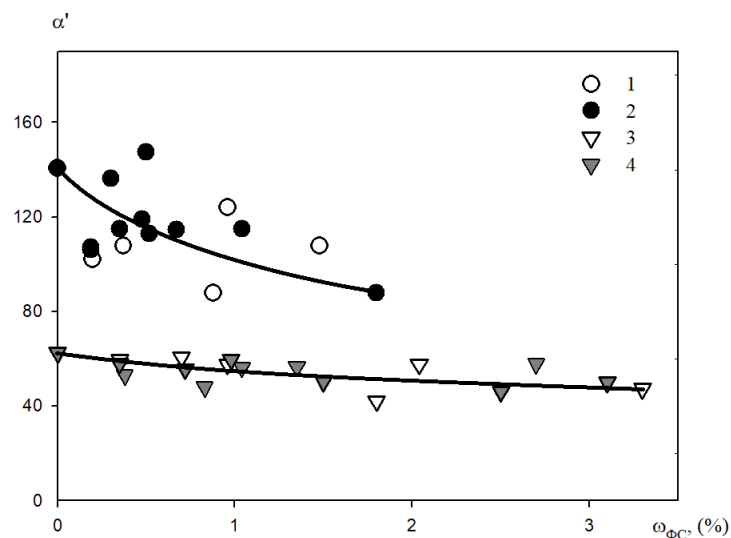


Рисунок 4.19 – Зависимость степени набухания полимерной матрицы от содержания частиц ФС в феррогеле: 1 – синтез без поля, степень сшивки 1:100; 2 – синтез в магнитном поле 420 мТ, степень сшивки 1:100; 3 – синтез без поля, степень сшивки 1:50; 4 – синтез в магнитном поле 420 мТ, степень сшивки 1:50

Рассмотрим влияние магнитных частиц ФС на коллапс феррогелей ПАА в водно-ацетоновой смеси.

На рисунке 4.20 представлены зависимости степени набухания гелей ПАА/КПАК, не содержащих магнитного наполнителя, от состава водно-ацетоновой смеси.

Из рисунка 4.20 видно, что для полиэлектролитных гелей на основе ПАА/КПАК наблюдается резкое изменение объема при объемной концентрации ацетона более 53 %. Эти результаты согласуются с имеющимися в литературе данными о коллапсе частично гидролизованных гелей ПАА в ацетоно-водной среде [33]

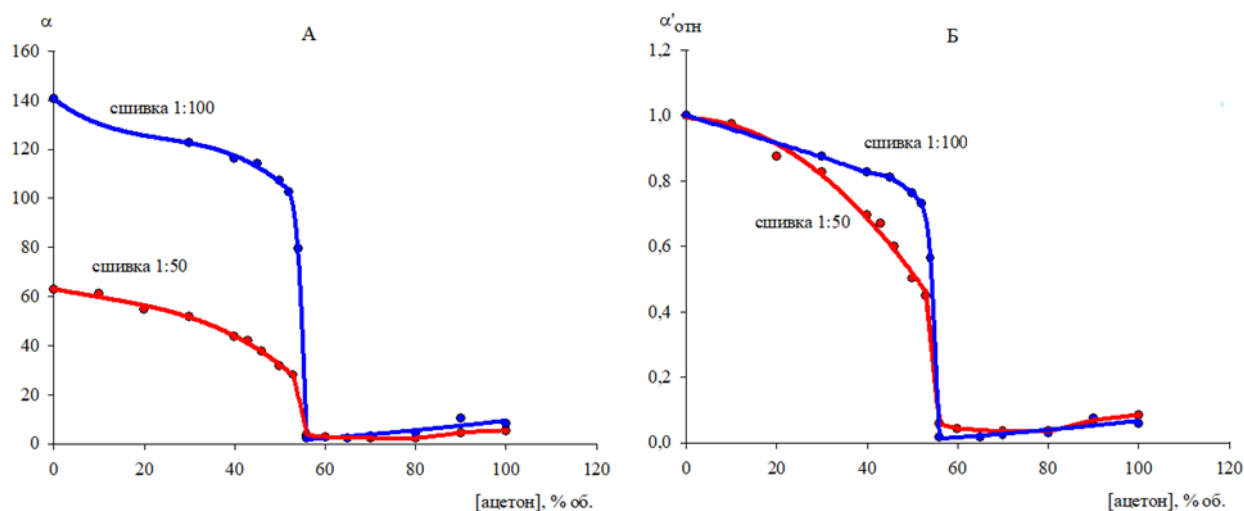


Рисунок 4.20 – Концентрационные зависимости степени набухания гидрогелей в смешанном растворителе вода-ацетон: (А) в абсолютных единицах; (Б) в относительных единицах

На рисунках 4.21 – 4.23 приведены кривые сжатия в ацетоно-водной среде феррогелей, наполненных ферритом стронция, полученных в магнитных полях разной напряженности, а также полученных без магнитного поля.

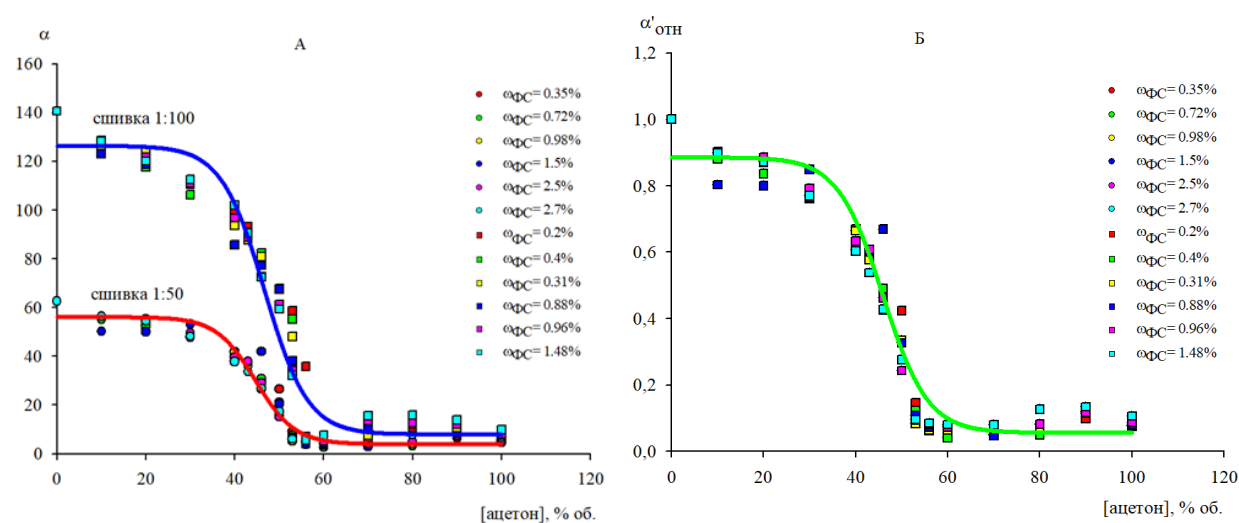


Рисунок 4.21 – Концентрационные зависимости степени набухания феррогелей наполненных ФС, полученных без магнитного поля в смешанном растворителе: вода - ацетон: (А) в абсолютных единицах; (Б) в относительных единицах

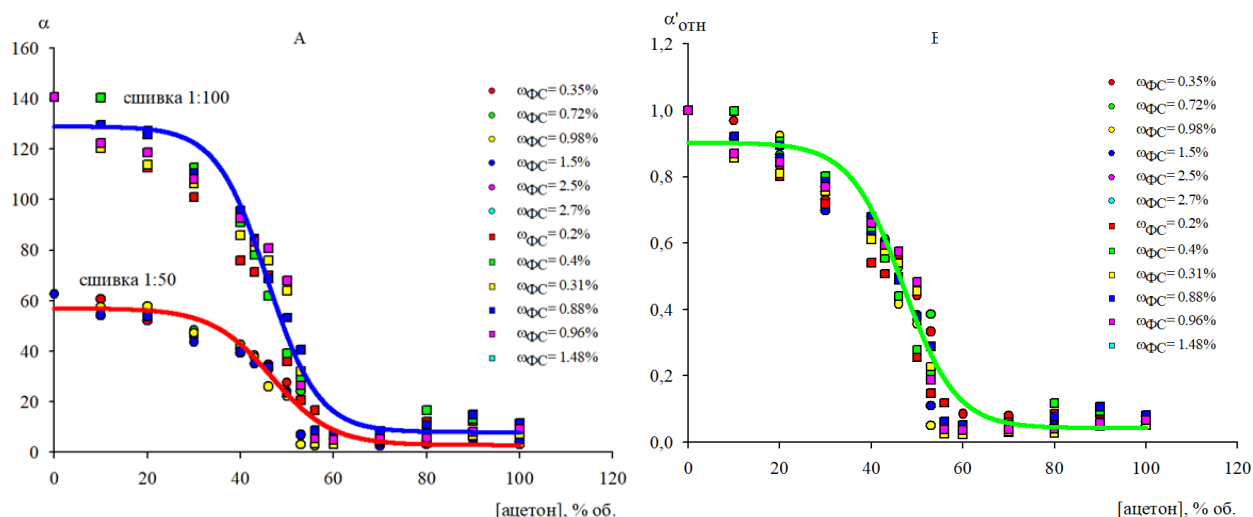


Рисунок 4.22 – Концентрационная зависимость степени набухания феррогелей наполненных ФС, полученных в магнитном поле напряженностью 15 мТл в смешанном растворителе «вода – ацетон»: А – в абсолютных единицах; Б – в относительных единицах

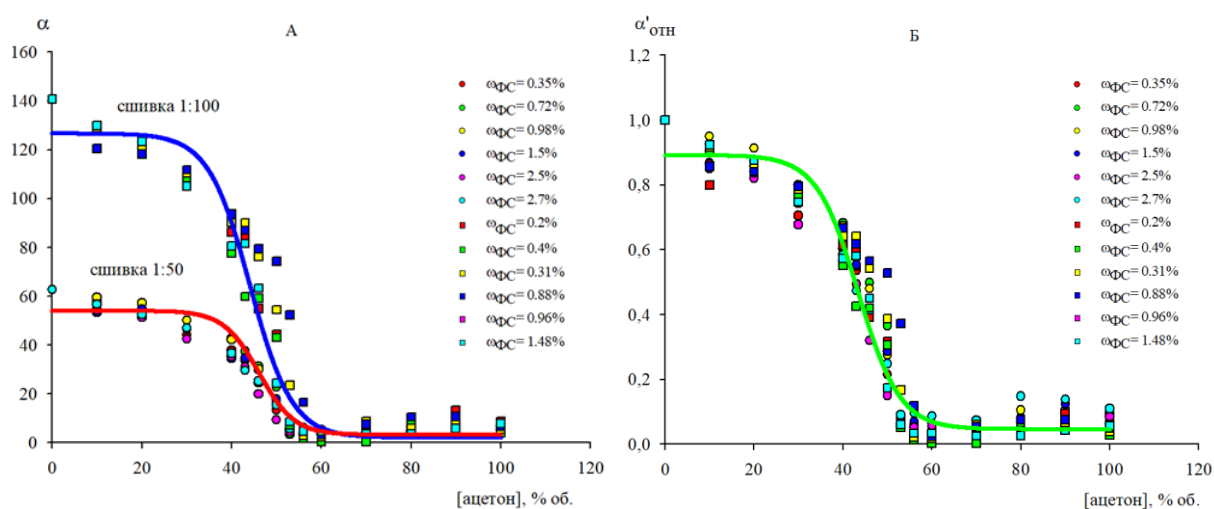


Рисунок 4.23 – концентрационная зависимость степени набухания феррогелей наполненных ФС, полученных в магнитном поле напряженностью 420 мТл в смешанном растворителе «вода – ацетон»: А – в абсолютных единицах; Б – в относительных единицах

Все полученные зависимости на рисунках 4.21 – 4.23 ведут себя идентично, а именно с увеличением содержания ацетона в растворе происходит уменьшение степени набухания исследуемых образцов. Степень набухания гелей, наполненных ферритом стронция имеющих более редкую сшивку (1:100) изменяется более существенно, чем гелей с частой сшивкой (1:50) (рисунки 4.21 А – 4.23 А). В то же время, переход к относительным единицам степени набухания по отношению к равновесной степени набухания в воде

(рисунки 4.21 Б – 4.23 Б) показывает, что кривая сжатия феррогеля в водно-ацетоновой смеси является общей для обеих степеней сшивки.

Из сопоставления полученных зависимостей степени набухания гелей ПАА/КПАК от состава водно-ацетоновой смеси при разном содержании магнитного наполнителя феррита стронция с данными для ненаполненных гелей ПАА/КПАК (рисунок 4.19), можно сделать вывод о том, что в отличие от ненаполненных гелей в феррогелях, содержащих ФС, наблюдается не такое резкое сжатие полимерной сетки по мере увеличения содержания ацетона в смешанном растворителе. Дискретного перехода в сколлапсированное состояние при содержании 53% ацетона не наблюдается, сжатие происходит постепенно в диапазоне концентрации ацетона от 40 до 60%. Это указывает на фазовый переход при наполнении гелей магнитными частицами ФС.

Гели, синтезированные в магнитном поле и без него, имеют похожие между собой зависимости, т.е. можно сделать вывод, что наложение магнитного поля в процессе синтеза не влияет на характер изменения объема магнитных образцов наполненных ферритом стронция при изменении качества растворителя.

4.5 Основные результаты главы 4

Измерения энтальпии разбавления растворов ПАА в воде позволили определить параметр Флори-Хаггинса для системы ПАА – вода, который оказался близок к нулю. То есть, парное взаимодействие молекул воды и звеньев ПАА близко к атермическому. Это, означает, что взаимодействие молекул воды со звеньями ПАА характеризуется приблизительно тем же значением энергии, что и взаимодействие в индивидуальных компонентах. Исследование термодинамики набухания гелей ПАА в смешанном растворителе вода/ДМСО позволило установить, что парное взаимодействие молекул воды со звеньями ПАА носит электроно-донорноакцепторный характер, причем донорами электронов выступают звенья ПАА, а молекулы воды являются акцепторами.

Методом калориметрии с использованием термохимического цикла была исследована энтальпия межфазной адгезии ПАА к поверхности МНЧ FeO_x , Fe_3O_4 , Fe, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Ni, Ni@C. Показано, что во всех случаях, за исключением частиц Ni@C энтальпия межфазного взаимодействия отрицательна, то есть звенья ПАА обладают высокой адгезией к поверхности МНЧ. Абсолютные значения энтальпии адгезии в насыщенном слое возрастают в ряду $\text{FeO}_x - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Ni} - \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}$. То есть наилучшая адгезия ПАА наблюдается к поверхности частиц металлического железа.

В то же время, показано, что модификация поверхности МНЧ Ni с углеродной оболочкой препятствует адгезии ПАА на поверхности частиц и энтальпия межфазного взаимодействия ПАА с МНЧ Ni@C принимает положительные значения.

Наблюдается корреляция энтальпии адгезии со степенью набухания полимерной матрицы феррогелей. В том случае, если энтальпия адгезии мала (FeOx) степень набухания полимерной матрицы практически не зависит от наличия МНЧ. Если же она велика (Ni, ГФС), то степень набухания сетки уменьшается с ростом содержания МНЧ. Это свидетельствует в пользу того, что внедренные магнитные частицы могут выступать дополнительными узлами сетки, связывающими линейные субцепи ПАА. В феррогелях с МНЧ Ni@C, модифицированными углеродными оболочкам энтальпия адгезии положительна, то есть субцепи ПАА десорбируются с поверхности частиц и это приводит к увеличению степени набухания матрицы феррогеля, то есть к разрыхлению сетки.

Изучен коллапс гидрогелей и феррогелей на основе ПАА, содержащего электрически заряженные звенья, в водно-ацетоновой смеси при разном содержании ацетона. Показано, что для гидрогелей коллапс происходит дискретно при объемной концентрации ацетона более 53 % независимо от степени сетчатости. Введение магнитных частиц гексаферрита стронция в полимерную матрицу не смещает границу объемного перехода, но влияет на его дискретность. Сжатие феррогелей в отличие от сжатия гидрогелей происходит плавно в диапазоне объемной концентрации ацетона 40 – 60 % и резкого изменения объема геля не наблюдается. Наложение магнитного поля не влияет на характеристики объемного перехода в феррогелях на основе ПАА.

ГЛАВА 5 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГЕЛЕЙ

Ранее в главе 4 было изучено набухание гидро- и феррогелей в растворителе (вода, ДМСО). В данной главе подробнее рассматривается поведение образцов гелей при механическом нагружении и воздействии на них постоянным магнитным полем, поскольку одним из основных практически важных свойств ферромагнитных материалов является их отклик на магнитное поле.

5.1 Модуль упругости феррогелей

Модуль упругости (модуль Юнга) феррогелей измеряли при одноосном сжатии в режиме квазистатической нагрузки и разгрузки (см. раздел 2.2 Главы 2)

На рисунке 5.1 в качестве примера приведены деформационные кривые для гидрогеля ПАА и феррогелей, наполненных ГФС и магнетитом (степень сшивки 1:100, концентрация АА в реакционной массе 0.6 М).

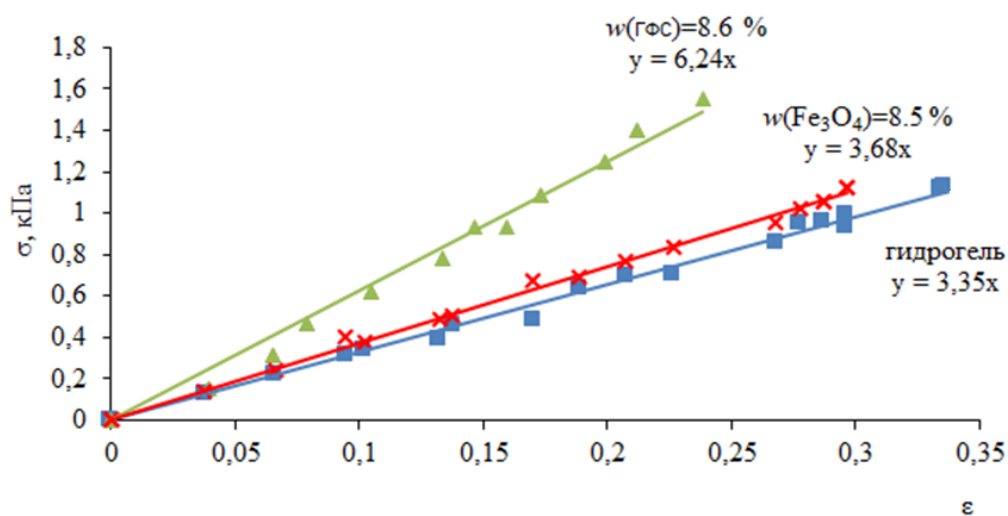


Рисунок 5.1 – Деформационные кривые гидрогеля ПАА и феррогелей ($C_{AA} = 0.6$ М, степень сшивки 1:100). Квадратами обозначены данные для гидрогеля, треугольниками для феррогеля, наполненного ГФС, и крестами – Fe_3O_4

Видно, что деформационные кривые имеют линейный вид в диапазоне относительной деформации до 25 – 35% в зависимости от системы. Модуль феррогелей больше, чем для гидрогеля. Путем линейной аппроксимации экспериментальных были определены значения модуля упругости (Юнга). Значение модуля приведены в уравнении на рис. 5.1. Такие измерения были проведены для всех исследованных образцов феррогелей.

Рассмотрим влияние магнитных частиц различной природы на модуль упругости феррогелей.

На рисунке 5.2 представлены значения модуля Юнга феррогелей двух серий ($C_{AA}=0.8$ М и $C_{AA}=1.6$ М, степень сшивки 1:100 в обоих случаях), в зависимости от содержания МНЧ FeOx.

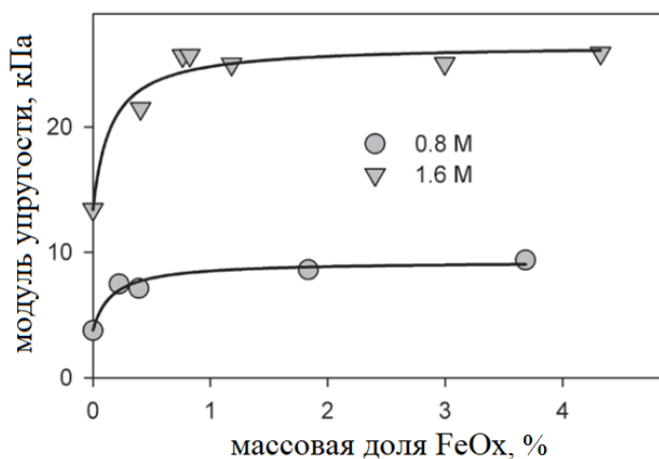


Рисунок 5.2 – Зависимость модуля Юнга феррогелей на основе ПАА от содержания МНЧ FeOx при разной плотности сетки полимерной матрицы геля, задаваемой концентрацией мономера при синтезе (указана на кривых). Линии проведены как визуальный ориентир

Из рисунка 5.2 видно, что модуль сильно зависит от исходной концентрации мономера АА при синтезе. При увеличении концентрации мономера от 0.8 М до 1.6 М модуль Юнга возрастает почти в три раза. Степень набухания феррогелей при этом, напротив, уменьшается. Так, для гидрогеля ПАА серии 0.8 М равновесная степень набухания составляла около 30, а для гидрогеля серии 1.6 М она равнялась 13.2. При этом в обоих случаях степень сшивки была одинаковой (1:100). Такое сильное влияние концентрации мономера при синтезе связано с тем, что при повышении концентрации растущие линейные участки цепей ПАА перепутываются, образуя пространственные узлы сетки. За счет этих пространственных узлов степень сетчатости эффективно увеличивается, что и приводит к уменьшению степени набухания и увеличению модуля.

В обеих сериях наблюдается одна и та же тенденция влияния содержания наночастиц FeOx на модуль феррогеля. В зависимости от массовой доли МНЧ FeOx модуль сильно увеличивается при малых количествах МНЧ, внедренных в сетку геля, а затем достигает насыщения. Первоначальный рост модуля весьма существенен: введение 0.5% МНЧ FeOx, что соответствует ~0.1% объемной доли, привело к двукратному увеличению модуля по сравнению со значением для гидрогеля, не включающего в себя исследуемый магнитный наполнитель. Такая тенденция противоречит общепринятому рассмотрению

модуля сплошной среды ($E(G)$) с дисперсными твердыми сферами, основанному на уравнении Эйнштейна – Смоллвуда:

$$G = G_0(1 + k_E \varphi), \quad (5.1)$$

где G_0 обозначает модуль геля без частиц, а k_E — параметр Эйнштейна-Смоллвуда. Для невзаимодействующих сферических частиц $k_E=2.5$. Уравнение (5.1) описывает эффект армирования за счет взаимодействия наполнителя с полимером.

Представленные на рисунке 5.2 тенденции были подтверждены в режиме динамического сжатия и растяжения (раздел 2.2.2 Глава 2)

Полученные данные показаны на рисунке 5.3 для феррогелей серии 0.8 М в виде зависимостей модуля упругости при сжатии (а), удлинении (б), а также средних величин (в).

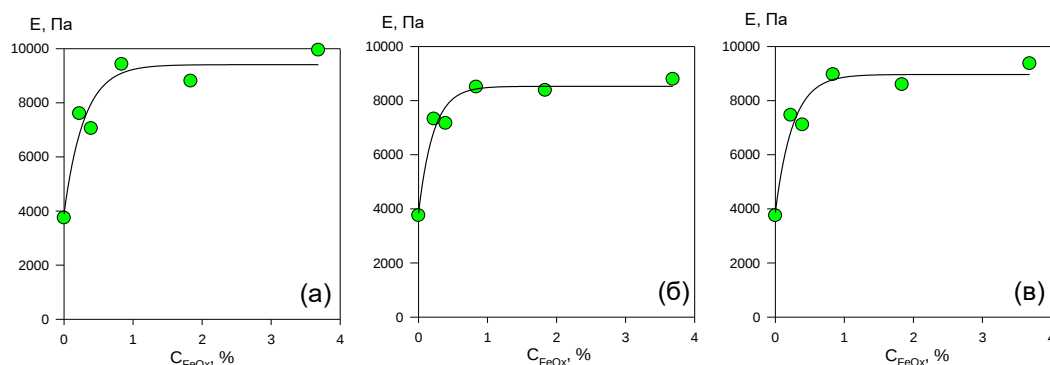


Рисунок 5.3 – Зависимость модуля упругости от содержания наполнителя: а) модуль сжатия; б) модуль упругости при удлинении и в) средний модуль упругости. Линии проведены как визуальный ориентир. Феррогель серии 0.8 М, степень сшивки 1:100

Из рисунка 5.3 видно, что все зависимости от содержания МНЧ $FeOx$ ведут себя однотипно. При малом содержании МНЧ $FeOx$ (0 - 1%), модуль значительно увеличивался. При 2% - достигал насыщения. При сжатии максимальное значение модуля феррогелей составило, приблизительно, 10 кПа. При растяжении модуль достигал около 9 кПа.

Тенденция нелинейности зависимости модуля Юнга от содержания магнитного наполнителя в феррогелях на основе ПАА наблюдается также и в феррогелях, наполненных магнитными частицами микронного размера. На рисунке 5.4 представлена зависимость для модуля феррогелей, наполненных частицами гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ (ГФС). Следует отметить, что в данном случае полимерная матрица феррогеля наряду с полимерной сеткой ПАА включала и линейные молекулы ПАА, которые были введены в реакционную смесь для увеличения вязкости и предотвращения седиментации частиц ГФС в ходе синтеза (см. раздел 3.3 Главы 3). По существующей номенклатуре такие гели,

включающие как сетчатый, так и линейный полимер, относят к полувзаимопроникающим сеткам. Представлены результаты для гелей, химическая сетка которых имела степень сетчатости 1:100. Концентрация мономера в реакционной смеси составляла 0.6 М, а линейный полимер присутствовал в концентрации 1.67% (0.23 М в расчете на звенья в полимерной цепи).

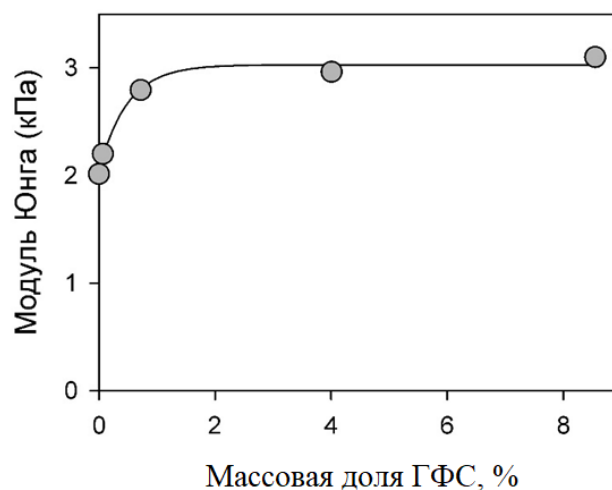


Рисунок 5.4 – Зависимость модуля Юнга феррогелей на основе полувзаимопроникающей сетки ПАА/линейный ПАА от массовой доли частиц ГФС. Степень сетчатости 1:100, $C_{AA} = 0.6$ М, концентрация линейного ПАА 1.67% (0.23 ММ). Линия проведена как визуальный ориентир

Видно, что модуль Юнга наиболее сильно возрастает при введении до 1% твердых частиц ГФС, а при дальнейшем увеличении их содержания практически не изменяется. Начальное увеличение модуля в феррогелях с частицами микронных размеров не так существенно, как для феррогелей с наночастицами (рисунки 5.2, 5.3). В случае микронных частиц ГФС происходит рост модуля приблизительно в полтора раза.

Поскольку полимерная матрица представляет собой непрерывную фазу феррогеля, на ее эластичность в основном влияет состав полимерной сетки, в первую очередь – степень ее сетчатости. Как уже было отмечено выше, степень сетчатости зависит не только от соотношения мономер/сшивающий агент при синтезе, но и от концентрации мономера в реакционной смеси, увеличение которой приводит к образованию пространственных узлов сетки.

При исследовании феррогелей, содержащих микрочастицы магнетита и ГФС плотность полимерной сетки изменяли путем изменения концентрации ПАА при синтезе. При этом в качестве загустителей использовали растворы природных полисахаридов – гуара и ксантана (см. раздел 3.3 Главы 3). При низкой концентрации мономера

(акриламида) в синтезе полимерная матрица содержала меньше полимерных цепей, чем при высокой его концентрации. На рисунке 5.5 представлена зависимость модуля Юнга феррогелей с разными полимерными загустителями от концентрации мономера, используемого при синтезе.

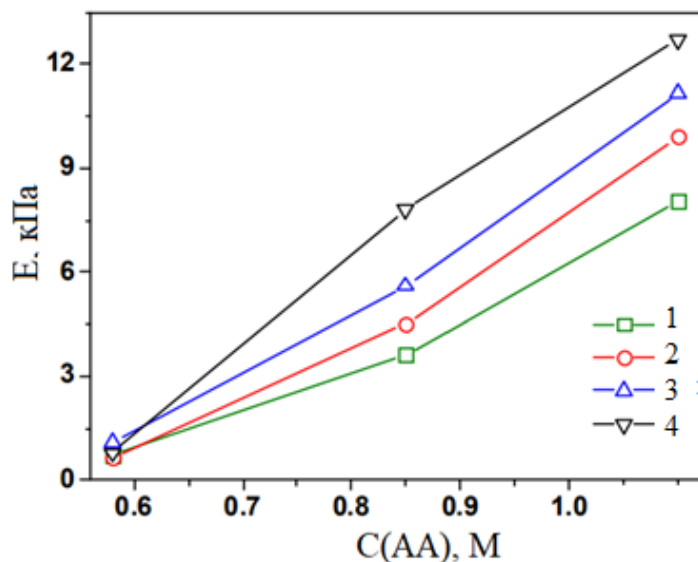


Рисунок 5.5 – Модуль Юнга феррогелей с разной концентрацией акриламида (С) используемого при синтезе гелевой матрицы. 1 – (Fe_3O_4 /гуар): наполнитель – магнетит, загуститель – гуар, 2 – (Fe_3O_4 /ксантан): наполнитель – магнетит, загуститель – ксантан, 3 – (ГФС/гуар): наполнитель – ГФС, загуститель – гуар, 4 – (ГФС/ксантан): наполнитель – магнетит, загуститель – ксантан. Диапазоны массовых долей магнитных частиц составляли 2.59-5.20 мас.% для 1; 0.77–3.19 мас.% для 2; 1.31-3.70 мас.%, для 3 и 0.77-3.33 мас.% для 4. Концентрации мономера (АА) составляли 1.1 М, 0.85 М и 0.58 М с целью получения гелей с различной эластичностью

Видно, что модуль Юнга феррогелей сильно зависит от концентрации мономера (акриламида). При увеличении концентрации в 2 раза (от 0.58 до 1.1 М) модуль упругости увеличивался примерно в 10 раз – от 1 кПа до 8-12 кПа в зависимости от типа феррогеля. В исследованном диапазоне концентраций акриламида зависимость модуля упругости была практически линейной. Это означает, что влияние плотности полимерной сетки на модуль упругости преобладает над влиянием других переменных состава. Между тем, влияние типа полимерного загустителя и химической природы магнитных частиц все же заметно.

Сопоставление образцов Fe_3O_4 /гуар (1) с Fe_3O_4 /ксантан (2) и ГФС/гуар (3) с ГФС/ксантан (4) между собой демонстрирует, что загуститель ксантан обеспечивает более высокие значения модуля Юнга, чем гуар. Это означает, что добавление полисахарида в систему не ограничивается исключительно повышением эластичности. [133] Таким

образом, можно сделать вывод о том, что введение полисахарида в синтез феррогеля приводит к образованию двух типов полимерных сеток - химической, обеспечиваемой сшитым полиакриламидом, и физической, состоящей из агрегированных макромолекул полисахарида. Такие системы известны как полувзаимопроникающие сетки (полу-IPN) [133, 134], и их свойства зависят от природы обеих сеток.

Что касается природы магнитного материала, феррогели ГФС/гуар (3) и ГФС/ксантан (4), наполненные частицами гексаферрита стронция, имеют систематически большее значение модуля Юнга, чем феррогели, наполненные частицами магнетита (если сравнить зависимости 1 и 3 с зависимостями 2 и 4 на рисунке 5.5). Скорее всего, зависимость модуля от магнитного материала связана с особенностями адгезии полимерных субцепей на поверхности частиц. Как было показано выше (глава 4, раздел 4.2), адгезия субцепей ПАА к поверхности гексаферрита стронция сильнее, чем их адгезия к поверхности магнетита. Это делает модуль упругости феррогелей на основе ГФС (3 и 4) выше, чем модуль феррогелей на основе магнетита (1 и 2).

Значения модуля сдвига для серий гелей, содержащих магнитные частицы железа микронного размера (ПАА/микро Fe), наночастицы железа (ПАА/нано Fe) и гидрогелей (ПАА) приведены на рисунке 5.6 как функция общей объемной доли твердой фазы в феррогеле (гидрогеле). Это целесообразно, поскольку твердая фаза геля, а именно сетка ПАА и частицы Fe, отвечают за механическую прочность геля. Общей тенденцией является увеличение модуля сдвига с увеличением объемной доли твердой фазы. Зависимости для серий ПАА и ПАА/нано Fe выглядят одинаково, но смещены друг относительно друга по оси x . Такой сдвиг является результатом меньшего набухания гелей, содержащих частицы нано Fe по сравнению с ненаполненными гелями. При этом наклон линейных участков сохраняется. В целом это означает, что зависимость модуля упругости феррогелей с наночастицами железа (ПАА/нано Fe) напоминает такую же зависимость для гидрогелей с поправкой на подразумеваемые ограничения подвижности субцепей из-за их взаимодействия с магнитными наночастицами. Серия гелей, наполненных микрочастицами железа (ПАА/микро Fe) отличается от первых двух: у нее больший наклон линейных участков, чем у гелей ПАА/нано Fe и ПАА. Скорее всего, это результат увеличенного среднего диаметра твердых частиц в структуре феррогелей ПАА/микро Fe.

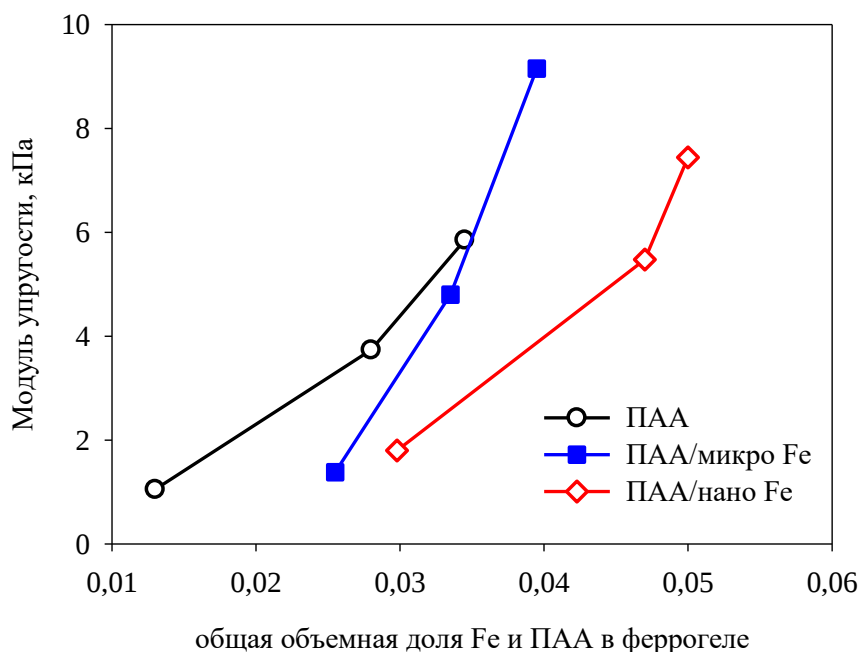


Рисунок 5.6 – Модуль сдвига гелей как функция общей объемной доли твердой фазы

В то время как зависимость модуля сдвига феррогелей ПАА, от содержания наночастиц оксида железа и микронных частиц ГФС имеет нелинейный вид (см. рисунки 5.2, 5.3, 5.4), аналогичная зависимость для феррогелей, наполненных наночастицами Ni, является линейной. Она представлена на рисунке 5.7.

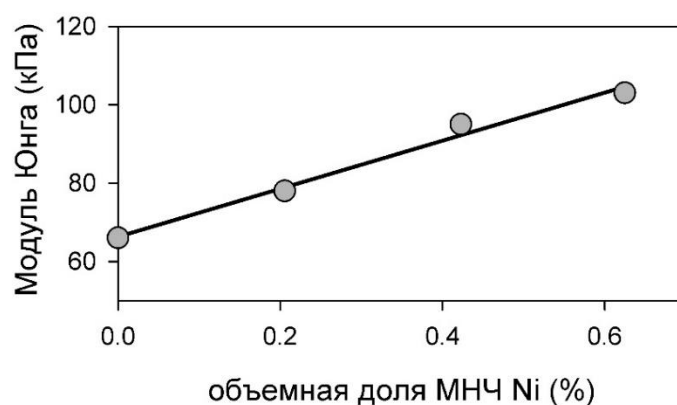


Рисунок 5.7 – Зависимость модуля Юнга феррогелей от объемной доли МНЧ Ni. Концентрация АА при синтезе 2,7 М. Степень сшивки 1:100

Представленные на рисунке 5.7 значения модуля Юнга примерно на порядок выше, чем рассмотренные в предыдущих случаях. Это связано с тем, что феррогели были синтезированы при более высокой концентрации акриламида в реакционной смеси, которая составляла 2,7 М. Для предотвращения седиментации наночастиц Ni в процессе синтеза

вводили загуститель – линейный ПАА в концентрации 3.3%. То есть, возможно, что линейный характер зависимости, представленной на рисунке 5.7 обусловлен более плотной сетчатой структурой ПАА.

Значения модуля упругости в данных феррогелях хорошо соответствовали линейной зависимости $E=66.3+6130*\varphi$, что позволило вычислить параметр Эйнштейна-Смоллвуда k_E (уравнение 5.1). Было установлено, что $k_E=92$ и это означает сильное взаимодействие между частицами Ni в феррогеле. Это результат сильного связывания МНЧ Ni с полимерной матрицей феррогеля, что согласуется с отрицательными значениями энтальпии адгезии ПАА поверхности МНЧ Ni (глава 4, раздел 4.2).

Представляет интерес проследить влияние на модуль феррогеля приложенного внешнего магнитного поля. Это было сделано для феррогелей с малой плотностью сетки (степень сетчатости 1:100, 1:200, $C_{AA}=0.6$ М), наполненных ГФС, и для феррогелей с большой плотностью сетки (степень сетчатости 1:100, $C_{AA}=2.7$ М), наполненных МНЧ Ni.

Зависимость модуля сжатия от объемной доли частиц ГФС в феррогелях с концентрацией акриламида 0.6 М представлена на рисунке 5.8. Модуль упругости измеряли при поле напряженностью 27.5 мТл.

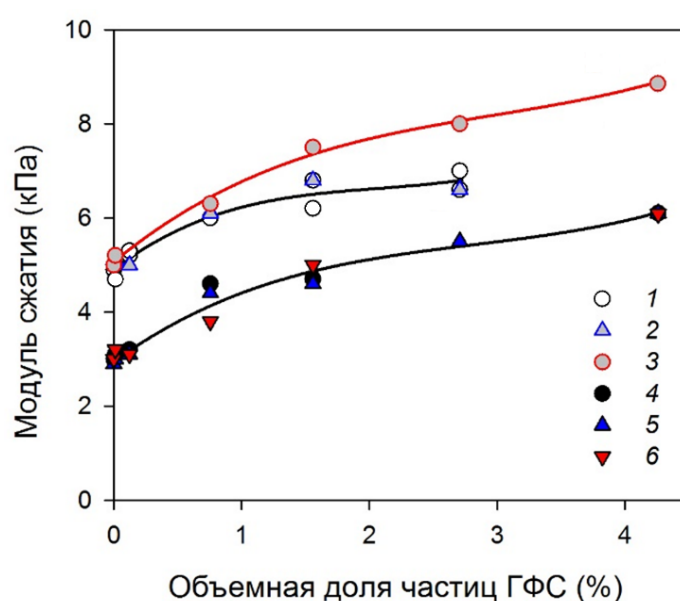


Рисунок 5.8 – Зависимость модуля сжатия феррогелей от содержания частиц ГФС. 1, 2, 3 - степень сетчатости 1:100 (1 - без поля, 2 - поле поперек оси сжатия, 3 - поле вдоль оси сжатия); 4, 5, 6 - степень сетчатости 1:200 (4 - без поля, 5 - поле поперек оси сжатия, 6 - поле вдоль оси сжатия)

Видно, что модуль сжатия закономерно возрастает при увеличении содержания частиц ГФС в матрице феррогеля. Это закономерно, поскольку повышение содержания

твердых частиц в мягкой матрице способствует увеличению ее жесткости. Также хорошо видно влияние степени сетчатости полимерной матрицы феррогеля: модуль феррогелей с более плотной сеткой (степень сетчатости 1:100) закономерно выше, чем модуль феррогелей с более редкой сеткой (степень сетчатости 1:200). Это связано с тем, что феррогели с редкой сеткой характеризуются большей степенью набухания, их структура содержит на единицу объема большее количество жидкой фазы - воды, и меньшее количество полимерных цепей, на которые распределяется механическое напряжение.

Наложение магнитного поля не влияет на модуль феррогелей со степенью сетчатости 1:200 - значения модуля в отсутствии поля в пределах экспериментальной погрешности (± 0.5 кПа) совпадают со значениями модуля при наложении магнитного поля как вдоль направления деформирования, так и при наложении поля перпендикулярно направлению деформирования.

В случае феррогелей с более плотной сеткой (степень сетчатости 1:100) появляется зависимость модуля сжатия от приложенного магнитного поля. Эта зависимость проявляется только при приложении поля вдоль направления сжатия при объемной доле частиц ГФС приблизительно 2 – 3% (об.). При наложении магнитного поля перпендикулярно к направлению деформирования значения модуля в пределах погрешности совпадают со значениями модуля в отсутствии поля. Эти данные показывают, что влияние магнитного поля на модуль проявляется в ограниченном диапазоне степени сетчатости и содержания магнитных частиц в матрице феррогеля. Повышение модуля феррогеля при наложении магнитного поля вдоль направления деформирования связано с ориентированием дипольных магнитных моментов частиц ГФС вдоль силовых линий поля. Одноосное сжатие вдоль силовых линий нарушает данную ориентацию за счет смещения частиц друг относительно друга и нарушения их ориентации. Это энергетически не выгодно и проявляется в эффективном увеличении модуля. Вероятно, что этот эффект проявляется слабо, если концентрация магнитных частиц высока и возникают пространственные затруднения для их смещения, а также, если полимерная сетка слишком редкая и позволяет частицам не смещаться при сжатии образца, сохраняя ориентацию вдоль силовых линий.

В случае феррогелей с плотной сеткой, наполненных МНЧ Ni, было исследовано влияние напряженности магнитного поля на модуль упругости.

На рисунке 5.9 представлена зависимость модуля упругости образца феррогеля ($C_{Ni} = 3.64\%$) от напряженности магнитного поля.

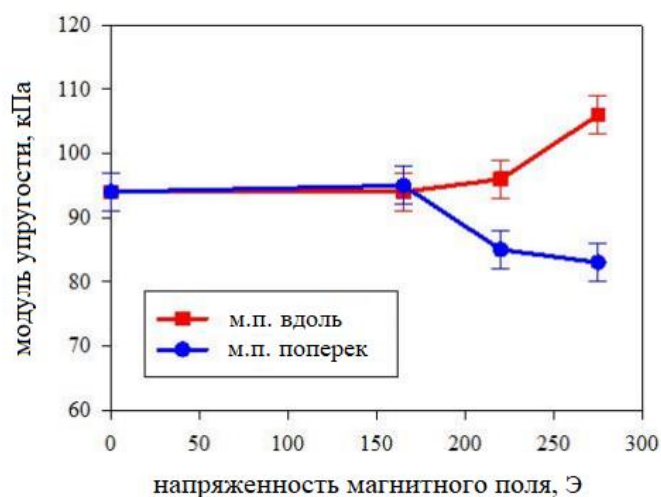


Рисунок 5.9 – Зависимость модуля упругости образца геля с содержанием МНЧ никеля 3.64 % (вес) от напряженности и ориентации магнитного поля. Концентрация АА при синтезе 2.7 М. Степень сшивки 1:100

При напряженности магнитного поля ниже 165 Э влияния магнитного поля на модуль упругости феррогеля не наблюдалось. При любой ориентации катушек Гельмгольца значение модуля упругости в пределах экспериментальной погрешности было таким же, как и в нулевом поле. Поддающийся измерению эффект проявился при силе поля 220 и 275 Э. Выяснилось, что если магнитное поле прикладывать по направлению сжатия, то значения модуля упругости феррогеля увеличивались, а если поле прикладывалось перпендикулярно направлению сжатия, то уменьшались. Максимальное изменение модуля упругости составило около 10%.

В целом зависимость модуля упругости феррогелей от поля имеет то же происхождение, что и их магнитострикция (будет рассмотрена ниже). Принято считать, что наблюдаемая магнитострикция феррогеля представляет собой баланс двух факторов. Одним из них является макроскопический размагничивающий эффект, основанный на балансе между магнитной энергией и энергией поверхности, который соответствует удлинению вдоль линий магнитного поля и сжатию поперек силовых линий [135]. Другая — структурная магнитострикция, возникающая в результате перегруппировки частиц наполнителя в мезоскопическом масштабе под действием индуцированных в поле межчастицных сил [136]. Механические напряжения (или деформации), обусловленные этими двумя факторами, зависят от деталей расположения частиц в мезоскопическом масштабе и могут либо складываться, либо противодействовать друг другу. В случае исследуемых нами феррогелей с наночастицами Ni, макроскопический эффект размагничивания, очевидно, доминирует над мезоскопической структурой, и это приводит

к увеличению модуля вдоль поля и его уменьшению поперек поля. Этот результат также подтверждается компьютерным моделированием [137, 138, 139] феррогелей с изотропным взаимодействием между полимерной матрицей и магнитными частицами. Это взаимодействие в случае исследуемых феррогелей может быть вызвано силами Ван-дер-Ваальса между субцепями ПАА в сетке геля и на поверхности МНЧ Ni. Как было показано в [137, 138, 139], в такой архитектуре феррогелей воздействие магнитного поля приводило к удлинению, параллельному полю, и к сжатию в поперечном направлении.

5.2 Исследование магнитострикции (магнитодеформации) феррогелей

В текущем разделе представлены зависимости относительного изменения размеров образца феррогелей с течением времени при воздействии постоянного однородного поля (420 мТл). При исследовании магнитострикции (магнитодеформирования) феррогелей в основном изучались цилиндрические образцы с соотношением сторон 1:1. Однородное магнитное поле напряжённостью 420 мТл было направлено вертикально (параллельно главной оси цилиндра), поэтому высота образца соответствует размеру вдоль силовых линий, а ширина - размеру перпендикулярно силовым линиям.

Для феррогелей, наполненных нанодисперсными частицами оксида железа, было изучено влияние постоянного магнитного поля напряжённостью 420 мТл на размеры цилиндрических образцов. На рисунке 5.10 показано изменение размеров феррогеля, наполненного оксидом железа FeOx ($C_{\text{FeOx}}=8.66\%$), с течением времени при помещении в однородное магнитное поле. Изменения высоты и ширины феррогеля составили 0.5% и 0.4% соответственно. Учитывая величину погрешности измерений, можно сделать вывод о том, что магнитострикция в феррогеле, содержащем 8.66 % наночастиц FeOx практически отсутствовала. Все остальные образцы с тем же наполнителем показали сходное поведение.

Возможно, это связано с тем, что частицы наполнителя имеют малый размер, обуславливающий низкое значение их магнитного момента. В результате развивающиеся в магнитном поле силы слишком слабы, чтобы преодолеть упругость полимерной матрицы.

Магнитострикция феррогелей становится более заметной, если введенные частицы магнетита (Fe_3O_4) имеют микронные размеры. На рисунке 5.11 изображены зависимости изменения относительных размеров феррогелей с течением времени при воздействии однородного магнитного поля напряжённостью 420 мТл при содержании магнитного наполнителя Fe_3O_4 0.6% при сшивке 1:100.

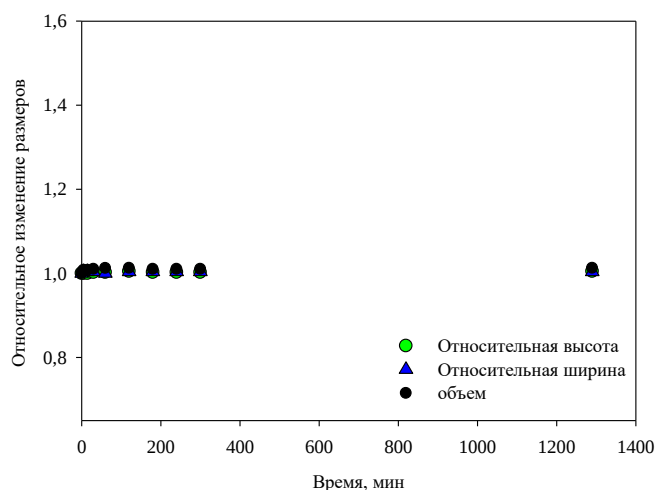


Рисунок 5.10 – Изменение относительных размеров феррогеля ($C_{\text{FeOx}}=8.66\%$) в однородном магнитном поле (420 мТл)

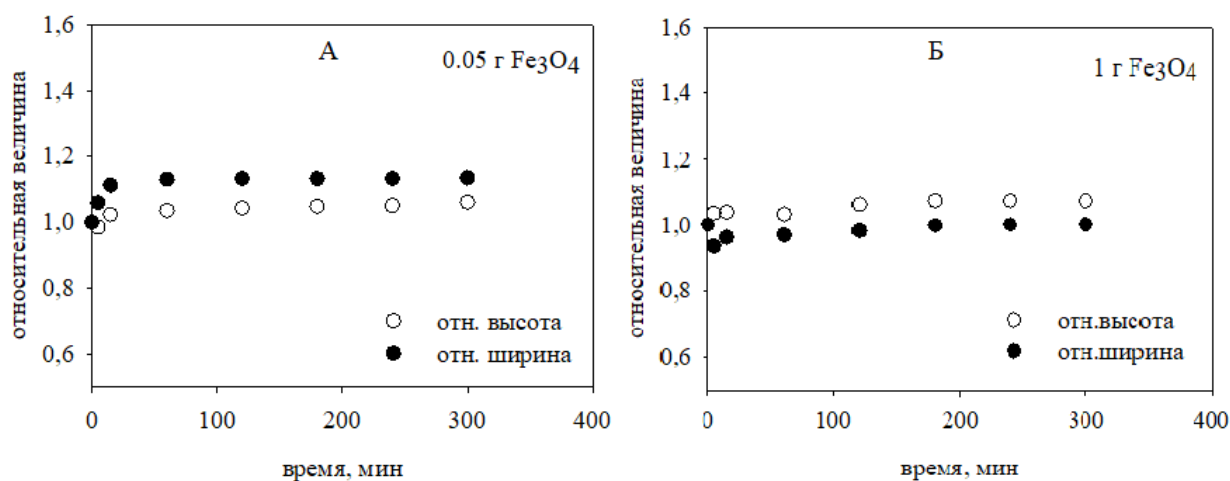


Рисунок 5.11 – Изменение относительных размеров феррогелей наполненных оксидом железа (магнетитом) в однородном магнитном поле 420 мТл. Концентрация магнетита: А) 0.6 %; Б) 8.5 %

На рисунке 5.12 представлены зависимости относительного изменения размеров и объема феррогеля с концентрацией магнетита 0.6% с течением времени при помещении в однородное магнитное поле 420 мТ.

Из рисунка 5.12 видно, что основное изменение размеров и объема феррогеля происходит в течение первых 60 мин после помещения в поле. При этом магнитное поле слабо влияет на изменение относительного размера феррогеля по высоте. Общее максимальное растяжение вдоль направления поля (высота образца) составляет менее 5%. В то же время, диаметр цилиндрического образца, то есть размер в направлении поперек

приложенному полю, увеличивается значительно сильнее – приблизительно до 12%. То есть, в магнитном поле объем образца существенно возрастает.

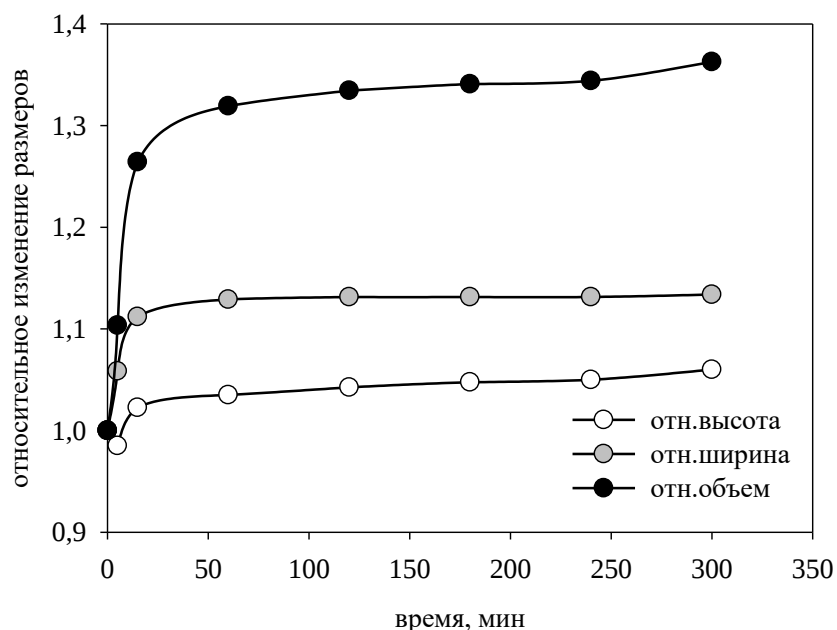


Рисунок 5.12 - Изменение относительных размеров и объема феррогеля наполненного микрочастицами оксида железа $C(Fe_3O_4)=0.6\%$. Концентрация мономера при синтезе – 0.6 М, степень сшивки 1:100, загуститель – 10% лПАА

Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что условие постоянства объема образца при его деформировании не соблюдается при деформировании феррогелей в магнитном поле. Это связано с тем, что феррогель помещен в жидкую среду – воду, молекулы которой могут свободно переходить из окружающей среды в гель и обратно. В случае, представленном на рисунке 5.12, происходит поглощение воды и набухание феррогеля в магнитном поле. Из общих термодинамических соображений очевидно, что этот самопроизвольный процесс связан с уменьшением энергии Гиббса системы. Свободная энергия магнитных частиц в поле пропорциональна их концентрации. Уменьшение концентрации приводит к понижению свободной энергии. Снижение концентрации возможно при увеличении содержания воды в феррогеле (при его набухании). Вероятно, что это и является движущей силой для увеличения объема феррогелей, помещенных в магнитное поле. В то же время, процесс набухания ограничен упругостью растягивающейся при этом полимерной сетки.

На рисунке 5.13 представлена зависимость изменения объема феррогеля от содержания микрочастиц магнетита.

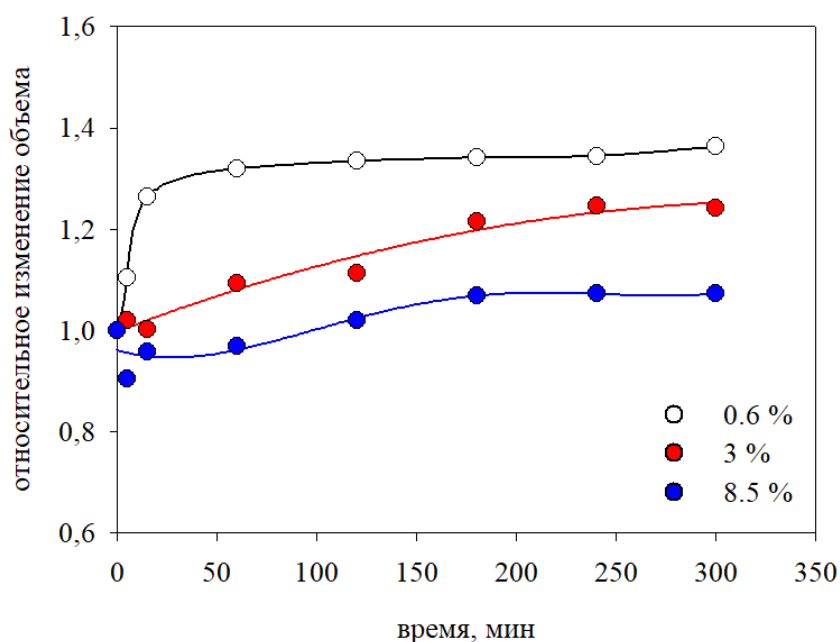


Рисунок 5.13 – Изменение объема феррогелей наполненных оксидом железа (сшивки 1:100)

Из рисунка 5.13 видно, что относительный объем феррогелей наполненных микрочастицами оксида железа возрастает с течением времени, однако при увеличении концентрации наполнителя изменение объема становится менее существенным. По-видимому, это связано со сложным балансом сил, стремящихся к расширению сетки и сил, препятствующих этому процессу. Для гидрогелей, которые не содержат магнитные частицы, факторами способствующими набуханию являются выигрыш энтропии при разворачивании субцепей сетки и сольватация сетки растворителем. Фактором, препятствующим набуханию, является упругость сетки. Введение в сетку магнитных частиц добавляет также и силы магнитного взаимодействия, которые зависят от характера распределения частиц в объеме [137]. Все эти факторы сильно усложняют картину. Кроме того, частицы в структуре сетки выступают как дополнительные узлы сшивки, которые увеличивают ее упругость. Это влияние было рассмотрено в предыдущем разделе 5.1. В результате, при увеличении содержания частиц наполнителя упругость сетки возрастает и ее способность к набуханию уменьшается. В первом приближении, это позволяет объяснить зависимость, представленную на рисунке 5.13.

Рассмотрим систему с магнитными частицами металлического железа. В первом случае будет показана система с частицами железа, модифицированных олеатом в отсутствии загустителя, во втором случае – система с частицами микро- и наноразмером содержащая загуститель (лПАА).

На рисунке 5.14 показана кинетика индуцированной магнитным полем деформации феррогеля, содержащего наночастицы железа, поверхность которых была модифицирована олеатом. Феррогель был синтезирован при концентрации АА 1.6М и степени сшивки 1:100.

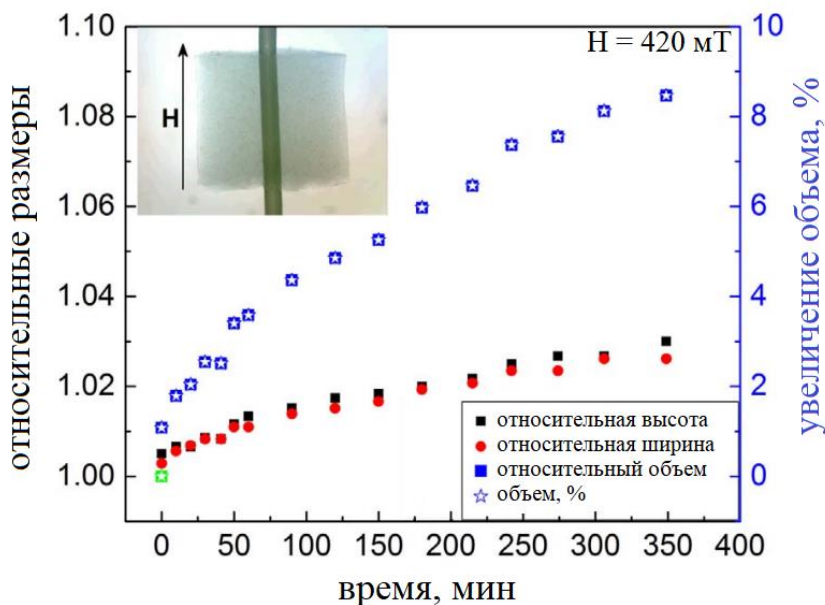


Рисунок 5.14 – Магнитодеформация феррогеля наполненного МНЧ Fe/олеат ($C_{\text{МНЧ}}=3.4\%$, $C_{\text{АА}}=1.6\text{М}$, степень сшивки 1:100)

На вставке рисунка 5.14 показан типичный образец феррогеля, визуализированный камерой во время измерения. Из рисунка 5.14 видно, что увеличение объема и увеличение относительных размеров было почти линейным в первые 60 минут наблюдения. Спустя 6 часов было достигнуто насыщение набухания. Всего за этот период наблюдалось увеличение объема феррогеля более чем на 8 %.

В целом поведение феррогелей, наполненных наночастицами Fe, такое же как рассмотренное выше в случае феррогелями с микронными частицами Fe_3O_4 . Некоторое отличие состоит в том, что набухание феррогеля в поле происходит более медленно. В то же время основным эффектом является увеличение объема, набухание феррогеля в приложенном поле.

Рассмотрим феррогели с двойной сеткой, в которые при синтезе был введен линейный ПАА для стабилизации суспензии магнитных частиц железа разного размера. Зависимость от времени изменения объема феррогеля под действием приложенного постоянного магнитного поля для цилиндрических образцов феррогелей, наполненных магнитными частицами железа микронного размера А ($\text{Fe}(2.9\%)$) и магнитными наночастицами железа Б ($\text{Fe}(3.4\%)$), показана на рисунке 5.15.

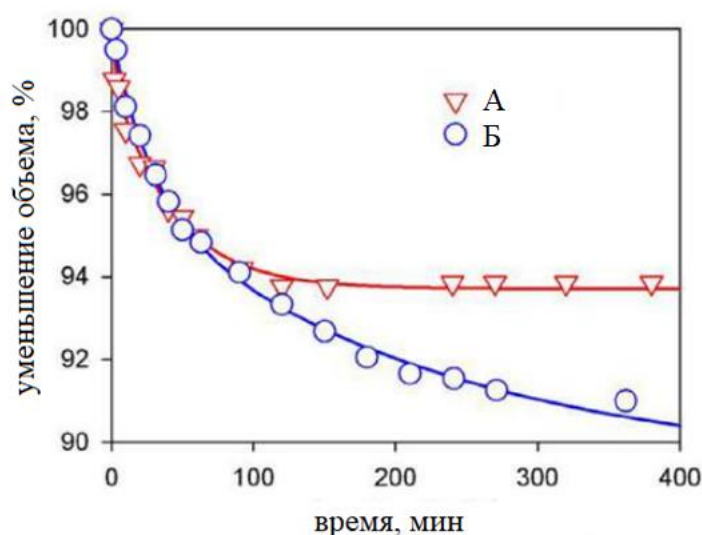


Рисунок 5.15 – Магнитодеформация в однородном магнитном поле 420 мТл во времени для феррогелей содержащих: А) микрочастицы железа (2.9%) и Б) наночастицы железа (3.4%). Сплошные линии построены на экспоненциальной функции, позволяющей определить общую тенденцию. Концентрация АА при синтезе 1.46 М, концентрация линейного ПАА 0.9 моль (на звено), степень сшивки 1:100

Видно, что в отличие от рассмотренных выше систем в обоих случаях объем образца геля уменьшился под воздействием приложенного однородного магнитного поля. Образец наполненный микрочастицами (А) показал уменьшение общего объема на ~6% и достигал насыщения примерно через 150 мин. У образца феррогеля с наночастицами железа (Б) общий объем уменьшился на ~10% за 1200 мин. Уменьшение объема означает, что феррогель сжимается в приложенном магнитном поле. В обоих случаях общее сокращение объема, вызванное магнитным полем (420 мТл), сопровождалось уменьшением как ширины, так и высоты цилиндрических образцов.

Как уже отмечалось выше, объем феррогеля очень сложным образом зависит от баланса большого числа факторов. В представленном на рисунке 5.15 случае наряду с уже упомянутыми выше присутствует и дополнительный фактор, связанный с наличием в структуре сетки цепей линейного полимера, который был использован в качестве загустителя. Как было показано ранее в главе 3, использование полимерных загустителей является необходимым приемом, обеспечивающим стабилизацию реакционной смеси при синтезе феррогелей. В то же время линейный полимер изменяет внутреннюю структуру геля, которая представляет собой полувзаимопроникающую сетку. Как следует из рисунка 5.15 феррогели с полувзаимопроникающей сеткой имеют существенно иной характер магнитострикции. В отсутствие теоретического описания баланса сил, определяющего набухание или сжатие феррогеля, не представляется возможным дать определенную

трактовку наблюдаемым различиям. В настоящий момент мы можем лишь констатировать данное влияние.

Помимо линейного ПАА в качестве загустителей реакционной среды при синтезе феррогелей в работе были использованы природные полисахариды – гуар и ксантан. Рассмотрим их влияние на магнитострикцию феррогелей, содержащих в качестве магнитного наполнителя микрочастицы феррита стронция. Особенность полисахаридов состоит в том, что в водном растворе они формируют гель с физической сеткой за счет межмолекулярных водородных связей выступающих в качестве лабильных узлов сетки.

Для того, чтобы проследить влияние линейного полисахарида, формирующего физическую сетку в присутствии химической сетки ПАА, рассмотрим вначале феррогели без полисахарида, сетка которых образована индивидуальным ПАА.

На рисунке 5.16 представлены кинетические кривые изменения размеров образца феррогеля на основе химической сетки ПАА, наполненного микрочастицами гексаферритом, помещенного в однородное магнитное поле. Приведены данные для феррогеля со степенью сетчатости 1:100, содержащего 12% (вес.) ГФС. Кривые аналогичного вида были получены для всех исследованных феррогелей со степенью сетчатости 1:100 и 1:200 с разным содержанием частиц ГФС. Концентрация АА при синтезе феррогеля составляла 0.6 М.

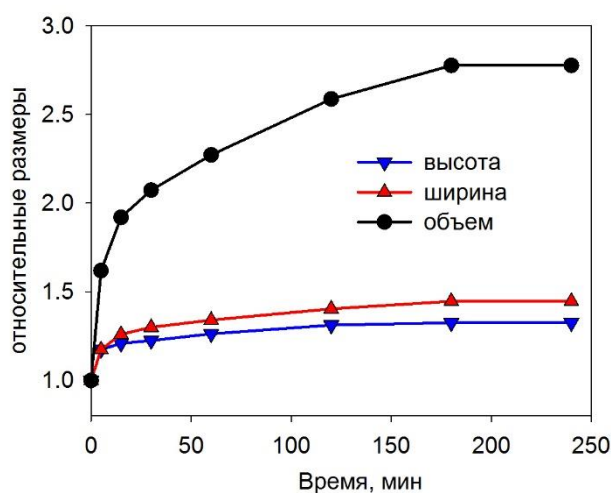


Рисунок 5.16 – Типичный вид кинетической кривой изменения относительных размеров феррогеля в однородном магнитном поле 420 мТл. Приведены данные для феррогеля со степенью сетчатости 1:100, содержащего 12 % (вес.) ГФС. Концентрация АА при синтезе – 0.6 М

Из рисунка 5.16 видно, что наложение магнитного поля приводит к всестороннему растяжению образца феррогеля. Увеличивается как размер образца вдоль линий магнитного

поля (высота), так и размер образца в поперечном направлении (ширина). Примечательно, что ширина образца увеличивается более существенно, чем его высота. Для приведенного на рис. 5.16 образца феррогеля высота увеличилась приблизительно на 33%, а ширина - приблизительно на 45%. Такое существенное изменение размеров привело к тому, что общий объем образца увеличился более чем в 2.5 раза.

Данные рисунка 5.16 показывают, что феррогели ПАА/ГФС в магнитном поле ведут себя так же как рассмотренные выше феррогели ПАА, наполненные наночастицами FeOx или наночастицами Fe , модифицированными олеатом.

Рассмотрим закономерности увеличения объема феррогеля (набухания) в зависимости от степени сетчатости и содержания частиц ГФС. На рисунке 5.17 представлена зависимость максимального увеличения объема, которое достигается при выдерживании феррогеля с химической сеткой в поле до постоянной деформации.

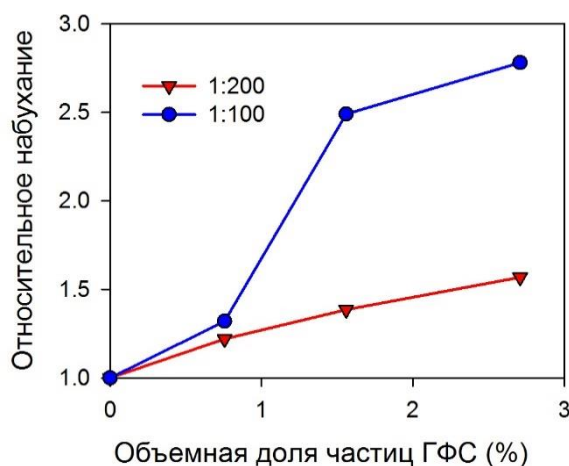


Рисунок 5.17 – Зависимость максимального увеличения объема в однородном магнитном поле 420 мТл от содержания феррита стронция для феррогелей ПАА/ГФС со степенью сетчатости 1:100 и 1:200

Из рисунка 5.17 видно, что по мере роста содержания частиц ГФС относительное изменение объема увеличивается. При этом, для феррогеля с более плотной сеткой (степень сетчатости 1:100) наблюдается более существенное увеличение объема, чем для феррогеля с более редкой сеткой (степень сетчатости 1:200). На первый взгляд это кажется парадоксальным, поскольку у феррогелей со степенью сетчатости 1:200 модуль ниже (см. рис. 5.8), и они деформируются легче. Однако следует учесть, что степень набухания феррогелей со степенью сетчатости 1:200 существенно более высокая, то есть субцепи сетки в этих феррогелях уже находятся в развернутой конформации и возможности

дополнительного увеличения объема феррогеля в магнитном поле ниже, чем для феррогеля со степенью сетчатости 1:100, у которого «резерв» набухания выше.

Рассмотрим теперь закономерности магнитострикции феррогелей, в которых присутствует только физическая сетка. Речь идет о феррогелях на основе водного раствора гуара. Выше в главе 3 было показано, что суспензии ГФС в водном растворе гуара характеризуются высокими значениями модуля накопления и проявляют макроскопические эластические свойства.

На рисунке 5.18 представлены изображения образца феррогеля с физической сеткой на основе гуара включающий в себя магнитные частицы ГФС концентрацией 12.5%, полученные без магнитного поля и после воздействия однородного магнитного поля 420 мТл в течение 170 мин. Сферический образец с приблизительным диаметром 3 мм был закреплен иглой, установленной вертикально снизу на крышке оптической кюветы. Для предотвращения потери веса феррогеля из-за испарения в кювету добавляли несколько капель воды, чтобы обеспечить насыщенный водяной пар внутри кюветы. Поскольку физические гели обычно очень мягкие, сферический образец приобрел форму, близкую к эллипсоиду в поле силы тяжести, см. рисунок 5.9 (А), где малая и большая полуоси эллипсоида отмечены как a и b соответственно.

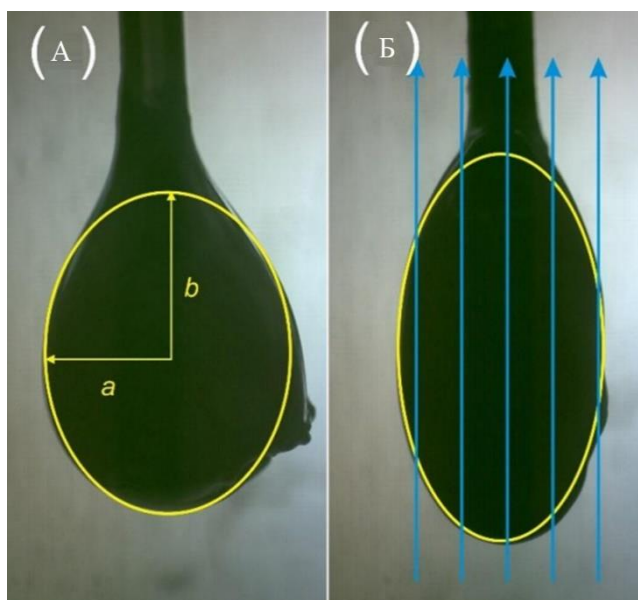


Рисунок 5.18 – (А) Изображение эллипсоидального образца феррогеля с физической сеткой наполненного ГФС 12.5% в нулевом поле; (Б) Тот же образец после 170 мин выдержки в однородном магнитном поле 420 мТл. Синие стрелки показывают направление линий поля. Желтые эллипсы представляют собой графическое приближение формы

На рисунке 5.18 (Б) видно, что эллипсоидальный образец исследуемого геля с физической сеткой при помещении в однородное магнитное поле растягивался в направлении поля и сжимался в поперечном направлении. Большая ось эллипсоида удлинялась, а малая ось укорачивалась. Такая деформация полностью согласуется с классическим рассмотрением магнитострикции несжимаемой однородно намагниченной сферы [140].

На рисунке 5.19 показано изменение относительной магнитострикции образца феррогеля с физической сеткой во времени. Примечательно, что общий объем образца феррогеля с физической сеткой, рассчитанный с использованием значений полуосей эллипсоида, оставался постоянным в пределах экспериментальной погрешности на протяжении всего теста. Между тем, относительная длина образца феррогеля с физической сеткой ($C_{ГФС}=12.5\%$) вдоль силовых линий явно увеличилась, в то время как относительная ширина образца в направлении поперек силовых линий уменьшилась. Эти тенденции хорошо соответствуют экспоненциальной функции:

$$F(t) = 1 + A \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \quad (5.2)$$

где τ - время релаксации, которое оказалось равным 7.36 мин как вдоль, так и поперек силовых линий. Коэффициент A , определяющий масштаб деформации, оказался равным 0.37 (37%) для продольной (вдоль поля) деформации и -0.15 (–15%) для поперечной.

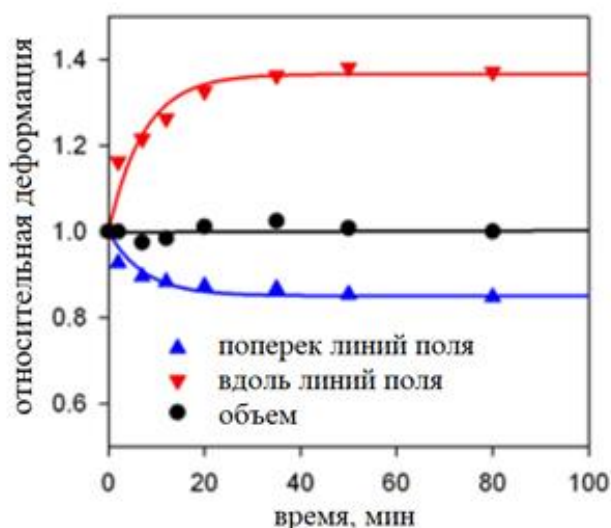


Рисунок 5.19 – Зависимость магнитострикции образца феррогеля наполненного ГФС с физической сеткой в однородном магнитном поле 420 мТл от времени экспозиции. Линии соответствуют аппроксимации экспоненциальной функцией

Рассмотрев закономерности магнитострикции феррогелей с химической сеткой ПАА и феррогелей с физической сеткой полисахарида гуара, перейдем к рассмотрению

магнитострикции феррогелей с комбинированной сеткой, включающей как сетчатый ПАА, так и линейный полисахарид. Были исследованы феррогели с различной плотностью химической сетки ПАА, которую варьировали, изменяя концентрацию мономера (АА) при синтезе. Наполнителем феррогеля служили магнитные микрочастицы магнетита и гескаферрита стронция. Загустителями системы служили гуар и ксантан.

На рисунке 5.20 показано, как изменяется объем образца феррогеля с комбинированной сеткой при помещении в однородное магнитное поле 420 мТ. Были измерены значения диаметра и высоты цилиндрического образца в поле. Выяснилось, что во всех случаях высота и диаметр менялись одинаково. Если при воздействии магнитного поля увеличивался диаметр геля, то увеличивалась и его высота. То же самое можно сказать и об уменьшении диаметра и высоты. Мы никогда не наблюдали противоположных изменений, таких как уменьшение диаметра, но увеличение высоты. Из-за такого сходства деформации в магнитном поле эти данные были объединены, чтобы дать общее представление об изменении объема геля в поле. Кривые на рисунке 5.20 показывают относительное увеличение или уменьшение объема геля в поле. Если гель сжимается в магнитном поле, относительное изменение объема – отрицательное; если гель набухает, то изменение объема положительное.

На кривых, показанных на рисунке 5.20, наблюдаются две основные тенденции. Одна — это уменьшение объема геля в поле (сжатие), другая - противоположная — увеличение объема, то есть набухание. Обе тенденции были отмечены ранее в работе [141] для феррогелей на основе полиэлектролитной матрицы сополимера акриламида и акрилата калия. Преобладание тенденции зависит от переменных состава феррогеля. Далее для упрощения записи в качестве маркировки феррогелей будет указываться только пара наполнитель/загуститель, но нужно понимать, что исследуются системы, состоящие из наполнителя и комбинированной сетки в состав которой входит ПАА.

В случае феррогелей, наполненных магнетитом: серии магнетит/гуар и магнетит/ксантан во всех составах преобладала тенденция сжатия в однородном магнитном поле (рис. 5.20 а, б). Феррогели с плотной матрицей, обеспечиваемой высокой концентрацией мономера (АА) при синтезе, не показывали усадки или демонстрировали очень маленькую усадку. Феррогели с самой низкой концентрацией АА (0.58 М) демонстрировали более сильную магнитострикцию, что коррелирует с низким значением модуля Юнга (см. рисунок 5.5). В то же время, как показано на рисунке 5.5, гели с физической сеткой на основе ксантана прочнее и имеют более высокий модуль, чем феррогели с физической сеткой на основе гуара. Несмотря на это, магнитострикция гелей с ксантаном (б) сильнее, чем гелей (а) с гуаром. Максимальное сжатие, полученное для

феррогелей на основе магнетита, составило 30% для геля, синтезированного в 0.58 М АА с физической сеткой ксантана.

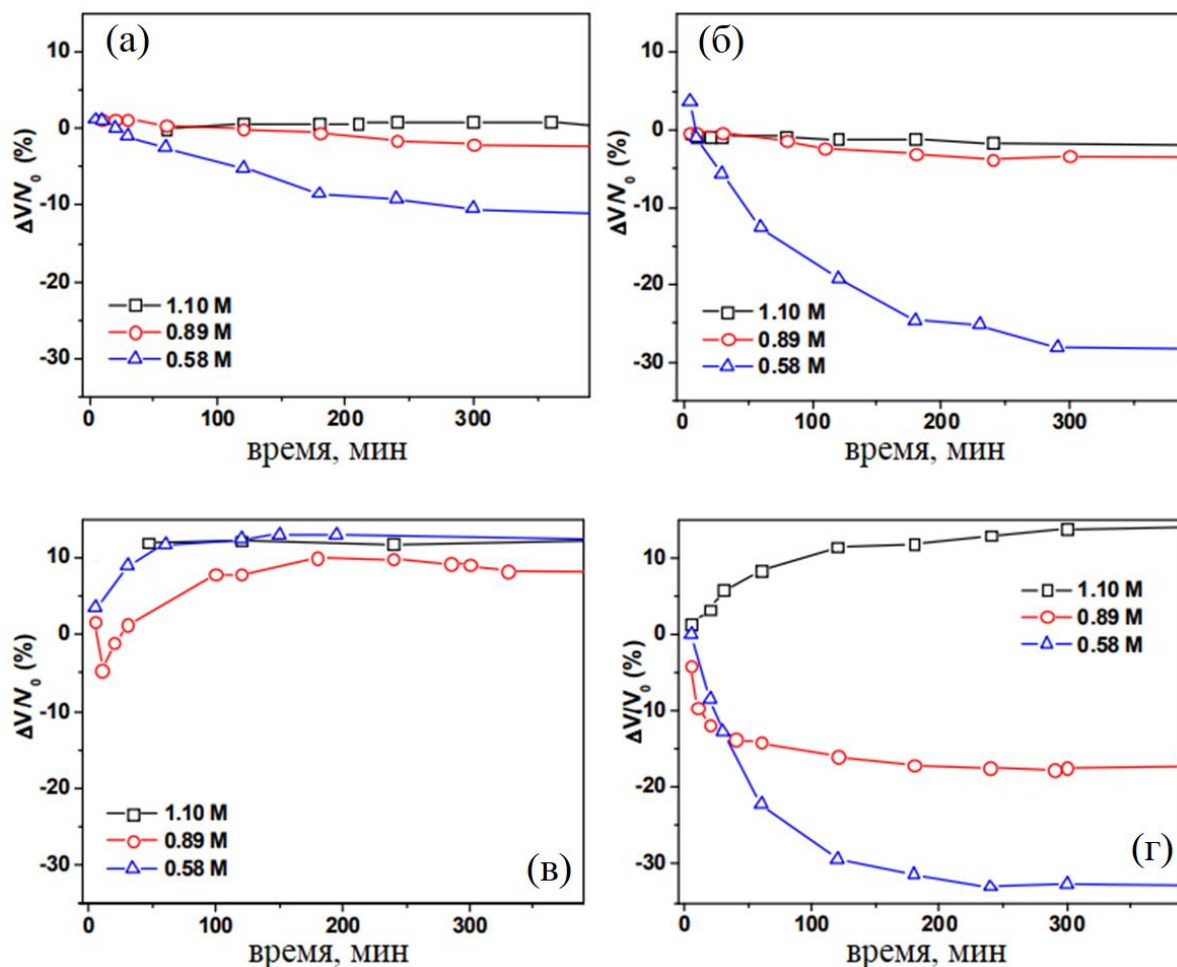


Рисунок 5.20 - Зависимость объемной магнитострикции феррогелей в однородном магнитном поле 420 мТл от времени. (а) – серия магнетит/гуар; (б) – серия магнетит/ксантан; в) серия ГФС/гуар; г) серия ГФС/ксантан. В легенде графика указана концентрация акриламида (АА) при синтезе феррогелей, которая определяет модуль Юнга. Степень сшивки химической сетки составляла во всех случаях составляла 1:100. Концентрация загустителя при синтезе во всех случаях была 1%. Диапазоны массовых долей магнитных частиц составляли 2.59-5.20 мас.% для (а); 0.77-3.19 мас.% для (б); 1.31-3.70 мас.% для (в) и 0.77-3.33 мас.% для (г)

В отличие от феррогелей с магнетитом, для феррогелей, наполненных гексаферритом стронция доминировала тенденция увеличения объема (набухание) в магнитном поле (рисунок 5.20 (в), (г)). В серии феррогелей ГФС/гуар (рисунок 5.20 (в)) набухание наблюдалось при всех исследованных значениях плотности феррогеля: как в мягких гелях, синтезированных при концентрации АА 0.58 М, так и в плотных гелях с вдвое

большей концентрацией АА при синтезе. При этом общая величина относительного увеличения степени набухания гелей с разной плотностью сетки находилась приблизительно на одном уровне – около 10%. Тенденция увеличения степени набухания в магнитном поле для феррогелей серии ГФС/гуар аналогична представленной ранее на рисунке 5.16 тенденции для феррогелей на основе ГФС с матрицей химически сшитого ПАА в отсутствии полисахарида. В то же время, несмотря на качественное соответствие, наблюдается существенное количественное различие. Так, для феррогелей с химической сеткой (рисунок 5.16) общее увеличение степени набухания в магнитном поле составляет 2.5 раза (250 %), в то время как для феррогелей серии ГФС/гуар увеличение степени набухания существенно ниже – около 10%. То есть, введение в химическую сетку ПАА полисахарида гуара препятствует проявлению тенденции к набуханию феррогеля в поле.

Наиболее интересной с точки зрения влияния магнитного поля на магнитострикцию является серия феррогелей ГФС/ксантан, которая представлена на рисунке 5.20 (г). В той серии представлены обе тенденции магнитострикции: как набухание феррогеля в поле (для феррогеля с плотной сеткой, $C_{AA}=1.1$ М), так и сжатие феррогеля ($C_{AA}=0.85$ М, 0.58 М). Кроссовер набухание/сжатие наблюдается при уменьшении плотности химической сетки, обусловленной уменьшением концентрации АА при синтезе. То есть, более плотные гели набухают в поле, а менее плотные – сжимаются. Похожее влияние плотности сетки уже отмечалось выше в связи с обсуждением рисунка 5.17.

В исследуемых системах, представленных на рисунке 5.20 наблюдалось как сжатие, так и расширение образцов. В принципе, объяснение такого поведения связано с минимизацией свободной энергии взаимодействия частиц. Это достигается за счет изменения степени набухания матрицы. Степень набухания, согласно современным представлениям, зависит по крайней мере от четырех различных типов межчастичного взаимодействия, плюс сил магнитного взаимодействия частиц, уравнения для которых также полностью не определены, поскольку они сильно зависят от их взаимного расположения. Все это делает описание в настоящее время чрезвычайно сложным и неопределенным. Ясно то, что значение модуля геля не влияет однозначным образом на магнитострикцию, индуцированную магнитным полем. То есть, и набухание, и сжатие могут наблюдаться как в мягких, так и в плотных феррогелях.

Также очевидно, что в анализе отсутствуют существенные структурные параметры. Среди них, безусловно, степень агрегации магнитных частиц и структура агрегатов. К сожалению, эти особенности очень сложно охарактеризовать в таких системах, как сшитый гель. Было проведено экспериментальное наблюдение [19, 142, 143], что линейный размер феррогелей на основе силоксановых смол вдоль силовых линий

увеличивался, если магнитные частицы были равномерно распределены в полимерной матрице, и уменьшался, если магнитные частицы в синтезе были предварительно выровнены по направлению магнитного поля. Это означает, что образование агрегатов магнитных частиц в геле критически важно для его деформации в однородном магнитном поле.

5.3 Основные результаты главы 5

Среди многообразия механических характеристик, присущих полимерному материалу в главе рассмотрены лишь два аспекта, характеризующие деформацию феррогелей на основе полиакриламида (ПАА): модуль Юнга, измеренный при одноосном сжатии, и изменение размеров и формы феррогелей в однородном магнитном поле (магнитострикция).

Модуль Юнга феррогелей превышает модуль Юнга соответствующих гидрогелей, не содержащих магнитных частиц и увеличивается с ростом их содержания. При этом, однако, для зависимости модуля от концентрации введенных твердых частиц наблюдаются существенные отклонения от известного уравнения Эйнштейна-Смоллвуда (уравнение 5.1). Так, наблюдается резкое, почти на порядок, увеличение модуля феррогелей при введении небольшого количества наночастиц оксида железа (порядка 1% вес) после чего зависимость стремится к насыщению. Прямо пропорциональную зависимость между модулем и объемной долей магнитных частиц в феррогеле мы наблюдали только в одной из систем – феррогеле на основе наночастиц Ni. В то же время коэффициент наклона данной зависимости на порядок превышал величину, предсказываемую теорией.

Влияние магнитного поля на модуль было исследовано лишь для небольшого числа феррогелей. Для них было обнаружено увеличение модуля в направлении линий магнитного поля и уменьшение модуля в поперечном направлении.

Магнитострикция феррогелей на основе ПАА, то есть, изменение их размеров и формы в однородном магнитном поле, зависит от многих переменных их внутреннего строения. Конечно, имеется зависимость и от внешних параметров: напряженности магнитного поля, температуры, состава водной среды, которые опосредованно сказываются на внутренней структуре геля. Однако, в рамках данного исследования варьирование внешних параметров не рассматривалось, и все закономерности отнесены к однородному магнитному полю 420 мТ, температуре 25°C и водной среде набухания геля. Даже с этими ограничениями наблюдается большое разнообразие вариантов магнитострикции.

Во всех случаях можно выделить общую черту – при деформировании феррогелей, помещенных в водную среду, не соблюдается условие «несжимаемости», то есть в процессе магнитострикции изменяется не только форма, но и объем образца. При этом, во всех случаях наблюдалась согласованность изменения внешних размеров образца феррогеля: размеры в направлении линий поля и в поперечном направлении либо одновременно уменьшались, либо одновременно увеличивались. Не было зарегистрировано случаев, когда изменение размеров было разнонаправлено. Исключение составляли только гели с физической сеткой на основе водного раствора гуара с частицами гексаферрита стронция, для которых наблюдали удлинение в направлении поля и сокращение в перпендикулярном направлении, однако, в данном случае феррогели находились не в жидкой водной фазе, а в воздушной среде. Это позволяет заключить, что магнитострикция феррогелей на основе ПАА, находящихся в жидкой среде, носит объемный характер и проявляется в общем изменении степени набухания, что обусловлено возможностью понижения суммарной свободной энергии системы, включающей магнитные взаимодействия частиц с полем и между собой.

Что касается «знака» объемной магнитострикции феррогелей на основе ПАА, имея в виду увеличение степени набухания или ее уменьшение, то возможны оба варианта. В феррогелях с химической сеткой на основе индивидуального ПАА наблюдался только вариант положительной объемной магнитострикции, то есть набухание феррогелей в однородном магнитном поле. Эффект отрицательной объемной магнитострикции (сжатие феррогеля) наблюдался в тех случаях, когда сетка геля имела комбинированный характер и включала в себя либо линейный полиакриламид (полувзаимопроникающая сетка), либо природные полисахариды, способные образовывать физические сетки за счет водородных связей. Это позволяет предположить, что кроссовер магнитострикции от набухания к сжатию зависит от таких эффектов конформационных переходов в самой сетке феррогеля. При этом обнаружился интересный эффект: феррогели с более плотной сеткой (высокие значения модуля Юнга) склонны к положительной магнитострикции в поле, то есть к набуханию, а феррогели с редкой сеткой (малые значения модуля Юнга) испытывают тенденцию к отрицательной магнитострикции. Практически невозможно заранее предсказать, при каком значении модуля и каких значениях параметров внутренней структуры будет реализован данный кроссовер, однако для одной из систем – феррогелей на основе комбинированной сетки ПАА/природный полисахарид ксантан с микронными магнитными частицами гексаферрита стронция его удалось наблюдать при изменении плотности химической сетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных и теоретических результатов были сделаны следующие выводы.

Выводы диссертации

1. При синтезе феррогелей на основе полиакриламида (ПАА) методом радикальной полимеризации в растворе ключевую роль играет стабилизация водной суспензии магнитных частиц, при этом в случае использования суперпарамагнитных наночастиц оксида железа для этих целей может быть успешно использован электростатический стабилизатор – цитрат натрия.

2. Электростатическая стабилизация не позволяет получать устойчивые системы с преобладанием магнитных взаимодействий, в частности, в суспензиях однодоменных наночастиц железа: теоретическое рассмотрение модифицированным методом ДЛФО показало, что магнитные межчастичные силы притяжения доминируют над силами электростатического отталкивания. Конкурировать с магнитными силами может только стерическое отталкивание, поэтому использование полимерных стабилизаторов является единственной возможностью синтеза феррогелей при наличии сильных магнитных взаимодействий между частицами.

3. Методом калориметрии с использованием термохимического цикла было показано, что межфазная адгезия полиакриламида к поверхности частиц является отрицательной и ее абсолютные значения возрастают в ряду $\text{FeO}_x - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Ni} - \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}$. В то же время, показано, что модификация поверхности частиц Ni углеродной оболочкой препятствует адгезии ПАА на поверхности частиц и энтальпия межфазного взаимодействия ПАА с МНЧ Ni@C принимает положительные значения. Усиление межфазной адгезии приводит к уменьшению степени набухания ПАА матрицы феррогелей.

4. Показано, что парное взаимодействие молекул воды и звеньев ПАА близко к атермическому, параметр Флори-Хаггинса близок к нулю, а взаимодействие носит электроно-донорноакцепторный характер, причем донорами электронов выступают звенья ПАА, а молекулы воды являются акцепторами. Введение магнитных частиц не смещает границу объемного перехода, характерного для гелей ПАА при ухудшении качества растворителя (53% ацетона в смеси с водой), но расширяет диапазон его проявления для феррогелей (40 – 60% ацетона в смеси с водой).

5. Модуль Юнга феррогелей на основе ПАА превышает модуль Юнга соответствующих гидрогелей, не содержащих магнитных частиц и увеличивается с ростом

их содержания, при этом наблюдается резкое увеличение модуля феррогелей при введении небольшого (порядка 1% вес) количества магнитных частиц, после чего значения модуля выходят на насыщение.

6. При изменении размеров и формы в однородном магнитном поле (магнитострикции) для феррогелей, помещенных в водную среду, не соблюдается условие «несжимаемости», то есть изменяется не только форма, но и объем образца, при этом, во всех случаях наблюдается симбатное изменение внешних размеров образца феррогеля в направлении линий поля и в поперечном направлении. В зависимости от переменных состава феррогеля, в частности от наличия в сетке ПАА полимерных модификаторов, использованных при синтезе, может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение объема феррогеля в однородном магнитном поле.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В качестве перспектив дальнейшей разработки темы исследования можно отметить изучение и применение различных методик синтеза полимерных феррогелей и природных полисахаридов. Кроме того, важно расширить круг объектов за счет изменения химической природы сетки, а также исследовать феррогели на основе других водорастворимых полимеров, для которых необходимой задачей будет проведение аналогичного с данной работой ряда исследований механических и физико-химических свойств. В частности, будут изучены магнитные и упругие свойства, рассмотрено влияние растворителя на полимерную матрицу, исследовано распределение магнитных наполнителей в полимерной матрице, а также изучены термодинамические характеристики образцов. По результатам комплекса исследований будет необходим анализ при сопоставлении уже имеющихся и новых экспериментальных данных.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении хочу выразить свою благодарность всем, кто помогал мне в работе над диссертацией.

В первую очередь хочется поблагодарить моего научного руководителя, проф. А.П.Сафронова, который является ярким примером успешного ученого международного уровня. Только при его активном участии в планировании экспериментов и продуктивном обсуждении результатов удалось завершить эту работу.

Отдельное спасибо хочу сказать проф. Г.В.Курляндской за ценные советы и помощь, проф. Е.В.Русиновой за помощь в исследовании вязкоупругих свойств методом ДМА, к.х.н. Л.В.Адамовой в получении данных по удельной поверхности исследуемых МНЧ, проф. Ф.А.Бляхману за предоставление возможности проведения экспериментов по исследованию механических свойств, к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаеву за получение данных электроннои микроскопии, к.ф.м.н А.И.Медведеву за РФА, к.т.н. И.В.Бекетову за предоставленные образцы наночастиц, PhD A.Shankar за помощь в теоретических расчетах, студентам с которыми работала: F.Scharf, П.Д.Чеботковой, Н.М.Куриловой за участие в проведении экспериментов и обработке результатов измерений.

Также хочу сказать большое спасибо моим родителям Т.В.Михневич и Н.А.Арефьевой за их поддержку и веру в меня.

Спасибо администрации Уральского федерального университета, преподавателям и сотрудникам химического факультета ИЕНиМ за предоставленную возможность учиться в научной группе и проводить эксперименты на специализированном оборудовании.

С уважением,

Екатерина Михневич

Екатеринбург, 2022

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАА – полиакриламид

лПАА – линейный полиакриламид

ПСА – пероксодисульфат аммония

МДАА – метилендиакриламид

TEMED – N,N,N',N' - тетраметилендиамин

α – равновесная степень набухания

α' – степень набухания

φ_2 – объемная доля полимера

w_2 – массовая доля полимера

M – молярная масса полимера

ЛИ – лазерное испарение

ЭВП – электрический взрыв проволоки

РФА – рентгеноструктурный анализ

ДРС – динамического рассеяния света

ДМА – динамический механический анализ

МНЧ – магнитные наночастицы

E – модуль упругости

ΔH_m – энтальпия смешения

T – температура

ГФС – гексаферрит стронция

БЭТ – метод Брунауэра, Эммета и Теллера

S – площадь под кривой тепловыделения

W – мощность

W_m – магнитная энергия

Q – степень набухания

G' – динамический модуль упругости

G'' – динамический модуль потерь

$\tan \delta$ – тангенс угла механических потерь

$\varepsilon_{22}, \varepsilon_{ког}$ – энергия когезии

d – диаметр

l_0 – характерная толщина поверхностного адгезионного слоя

ВДВ – энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий

V_e – электростатическое отталкивание

V_{st} – стерическое отталкивание

V_M – магнитная энергия притяжения

ССП – самосогласованное поле

$\Delta H_{разб}$ – энтальпия разбавления

$\Delta H_{раст}$ – энтальпия растворения

ΔH_{∞} – предельная энтальпия адгезии

ДМСО – диметилсульфоксид $((CH_3)_2SO)$

КПАК – полиакрилат калия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields. *The Journal of Chemical Physics*, –1996, – V.104. – №.21. – P.8750–8756.
- 2 Zrnyi M., Barsi L., Szabo D., Kilian H.-G. Direct observation of abrupt shape transition in ferrogels induced by nonuniform magnetic field // *Journal of Chemical Physics*, –1997, – V.106. – №.13. – P.5685–5692.
- 3 Szabó D., Szeghy G., Zrínyi, M. Shape Transition of Magnetic Field Sensitive Polymer Gels. *Macromolecules*, – 1998. – V.31. – №.19. – P.6541–6548.
- 4 Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Ferrogel: a new magneto-controlled elastic medium. *Polymer Gels and Networks*, – 1997. – V.5. – №.5. – P.415–427.
- 5 Xulu P. M. Preparation and responsive properties of magnetically soft poly(N-isopropylacrylamide) gels / P. M. Xulu, G. Filipcsei, M. Zrínyi [et al.] // *Macromolecules*. – 2000. – V.33. – P.1716-1719.
- 6 Filipcsei G., Csetneki, I., Szilágyi, A., & Zrínyi, M. Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites. *Advances in Polymer Science*, – 2007. – P.137–189.
- 7 Filipcsei G., Fehér J., Zrínyi M. Electric field sensitive neutral polymer gels. *Journal of Molecular Structure*, – 2000. –V.554. – №.1. – P.109–117.
- 8 Fehér J., Filipcsei G., Szalma J., Zrínyi M. Bending deformation of neutral polymer gels induced by electric fields. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 183-185, 505–515.
- 9 Hajsz T., Csetneki, I., Filipcsei, G., Zrinyi, M. Swelling kinetics of anisotropic filler loaded PDMS networks. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, – 2006. –V.8. – №.8. – P.977–984.
- 10 Varga Z., Filipcsei G., Zrínyi M. Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. *Polymer*, – 2006. –V.47. – №.1. – P.227–233.
- 11 Gyenes T., Torma V., Gyarmati B., Zrínyi M. Synthesis and swelling properties of novel pH-sensitive poly(aspartic acid) gels. *Acta Biomaterialia*, – 2008. –V.4. – №.3. – P.733–744.
- 12 McKechnie J. L. Webster's New Twentieth Century Dictionary // The Publishers Guild, Inc., New York, USA, 1966.
- 13 Fricke J. *Aerogels*. // Springer Verlag, Berlin, FRG, 1986.
- 14 Burchard W., Ross-Murphy S. B. *Physical gels from synthetic and biological macromolecules*. // Elsevier Applied Science, London, UK. –1990.–P.1-14.
- 15 Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели. Высокомолекулярные соединения, серия С, 2000, том 42, № 12, с. 2328-2352 Физика полимеров (обзоры)

- 16 Carlson J.D, Jolly M.R MR fluid, foam and elastomer devices Mechatronics, 2000, – V.10, P.555–69
- 17 Li YC, Li JC, Li WH, Du HP. A state of-the-art review on magnetorheological elastomer devices. Smart Materials and Structures, 2014, 23:123001.
- 18 Filipcsei G., Zrínyi, M. Swelling of ferrogels in uniform magnetic field – A theoretical approach. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, – 2009. –V.53. – №.2. – P.93.
- 19 Filipcsei G. Magnetodeformation effects and the swelling of ferrogels in a uniform magnetic field / G. Filipcsei, M. Zrínyi // J. Phys.: Condens. – 2010. –V.22. – №.27. – P.7779-7787.
- 20 Galicia J. A. Static and dynamic structural probing of swollen polyacrylamide ferrogels / J. A. Galicia, F. Cousin, E. Dubois [et al.] // J. The Royal Society of Chemistry. – 2009. – V.5. – P.2614–2624.
- 21 Galicia J. A. Local structure of polymeric ferrogels / J. A. Galicia, F. Cousin, E. Dubois [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – V.323. – P.1211–1215.
- 22 Galicia J. A. Designing magnetic composite materials using aqueous magnetic fluids / J. A. Galicia, O. Sandre, F. Cousin //J. Phys.: Condens – 2003. – V.15. – P.1379-1402
- 23 Советский энциклопедический словарь. – М.: «Советская энциклопедия» – 1981.- 1600 с. –[с.287].
- 24 Clark A. H., Ross-Murphy, S. B. Structure and mechanical properties of biopolymer gels // Adv. Polym. Sci. –1987. – V.83. –P.57-192.
- 25 Russo P. S. Reversible Polymeric Gels and Related Systems, ACS Symposium Series 350, American Chemical Society, Washington DC, USA, 1987.
- 26 Burchard W., Ross-Murphy S. B. Physical Networks: Polymers and Gels // Elsevier Applied Science, London, UK, 1990.
- 27 Graham T. Liquid diffusion applied to analysis // Phil. Trans. Roy. Soc. –1861. – V.151. –№1. – P. 183-224.
- 28 Graham T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances // J. Chem. Soc. Lond. –1864. – V.17. –P.318-327.
- 29 Ferry J. D. Structure and rheology of fibrin networks // Kramer. Elsevier Applied Science, London, UK. –1988. – P.41–55.
- 30 В.А. Крицман, В.В. Станцо. Энциклопедический словарь юного химика – М.: Педагогика, 1990. – С. 320.
- 31 Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – С. 576 .
- 32 Atkins P. W. Physical Chemistry // Oxford University Press, Oxford, UK. –1990. –P. 706.

- 33 Tanaka T. Gels. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering // V. 7, ed. A. Klingsberg & R. Piccininni. John Wiley & Sons, New York, USA. – 1987. –P. 514.
- 34 Ross-Murphy, S. B. Physical gelation of synthetic and biological macro-molecules. // Yamauchi. Plenum Press, New York, USA. – 1991. –P.21-39.
- 35 Hermans P. H. Gels. In Colloid Science // Vol. II, ed. H. R. Kruyt. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam, The Netherlands. – 1949. –P. 483-651.
- 36 Kratochvil P. Über die Anwendung der Lichtstreuung Methode zum Studium der Alterung von Polymeren // Koll.-Z. Polym. –1964. – V.198. –P. 95-97.
- 37 Gruber E., Suhendra E. Verfolgung der Mikrogelbildung in Lbsungen von Makromolekiilen. Progr.Colloid, Polymer Sci. –1976. – V.60. –P. 9-220.
- 38 Eicke H.-F., Quellet C. Xu G. Atypical gels: Examples of polymer networks in microemulsions. In Physical Networks: Polymers and Gels, ed. W. Burchard & S. B. Ross-Murphy. Elsevier Applied Science, London, UK.–1990. –P.169-84.
- 39 Lloyd D. J. The problem of gel structure. In Colloid Chemistry, Vol. 1, ed. J. Alexander. Chemical Catalogue Company, New York, USA. – 1926, –P.767-82.
- 40 Flory P. J. Molecular size distributioa in three dimensional polymers. I. Gelation; II. Trifunctional branching units; III.Tetrafunctional branching units.J. Am. Chem. Soc., 63 (3.941) 3083, 3091, 3096-100.
- 41 Flory, P. J. Constitution of three-dimensional polymers and the theory of gelation. J. Phys. Chem. –1942. – V.46. –P.40-132.
- 42 Stockmayer W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers. II. General cross linking. J. Chem. Phys. –1944. – V. 12. – P. 31-125.
- 43 Stockmayer W. H. Molecular distribution in condensation polymers. J. Polym. Sci. – 1952. – V.9. – P. 69-71.
- 44 Bungenberg de Jong, H. G. A survey of the study objects in this volume. In Colloid Science, Vol. II, ed. H. R. Kruyt. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam, The Netherlands. –1949. – P. 1-18.
- 45 Borin D., Stepanov G., Musikhin A., Zubarev A., Bakhtiiarov A., Storozhenko P. Magnetorheological effect of magnetoactive elastomer with a permalloy filler. Polymers. — 2020. — V. 12. — №10. — P. 1-25.
- 46 Ginder JM, Nichols ME, Dlie LD, Tardiff JL. Magnetorheological elastomers: Properties and applications. Proceedings of SPIE. — 1999. — №3675. — P. 131-138.
- 47 Carlson JD, Jolly MR. MR fluid, foam and elastomer devices. Mechatronics. — 2000. — V. 10. — P. 555-569.
- 48 Gong XL, Zhang XZ, Zhang PQ. Fabrication and characterization of isotropic

magnetorheological elastomers. *Polymer Testing*. — 2005. — V. 24. — P. 669-676.

49 Li WH, Zhang XZ. Research and applications of MR elastomers. *Recent Patents on Engineering*. — 2008. — V. 1. — P. 161-166.

50 Shen Y., Golnaraghi M. F., Heppler G. R. Experimental Research and Modeling of Magnetorheological Elastomers // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. — 2004. — V. 15. — №1. — P. 27–35.

51 Danas K., Kankanala S.V., Triantafyllidis N. Experiments and modeling of iron-particle-filled magnetorheological elastomers // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2012. — V. 60. — №1. — P. 120–138.

52 Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C., Bullions T.A. The magnetoviscoelastic response of elastomer composites consisting of ferrous particles embedded in a polymer matrix. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* — 1996. — V. 7, — P. 613–622.

53 Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C. A model of the behaviour of magnetorheological materials. *Smart Mater. Struct.* — 1996, V. 5, — P. 607–614.

54 Ashour O, Rogers CA, Kordonsky W. Magnetorheological fluids: Materials, characterization, and devices. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 1996. – V. 7. P.123-130.

55 Bossis G, Volkova O, Lacis S, Meunier A. Magnetorheology: fluids, structures and rheology. In: Odenbach S, editor. *Ferrofluids, Lecture Notes in Physics*. Heidelberg: Springer. - 2002. P. 202-230.

56 Vicente J, Klingenberg D.J, Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: A review. *Soft Matter*. - 2011. – V. 7. – P. 3701-3710.

57 Choi HJ, Kim CA, Kwon TM, Jhon MS. Viscosity of magnetic particle suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000. V. 209. - P. 228-230.

58 López-López M.T., Zugaldía A., González-Caballero F., Durán J.D.G. Sedimentation and redispersion phenomena in iron-based magnetorheological fluids. *Journal of Rheology*. — 2006. – V. 50. – № 4, - P. 543–560.

59 Rigbi Z., Jilkén L. The response of an elastomer filled with soft ferrite to mechanical and magnetic influences. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1983. – V. 37. – № 3. - P. 267–276.

60 Rabinow J. The magnetic fluid clutch. *AIEE Transactions*. — 1948. – V. 67. — P. 1308-1315.

61 Varga Z., Filipcsei G., Zrínyi M. Smart composites with controlled anisotropy. *Polymer*. — 2005. – V. 46. – №18. — P. 7779–7787.

62 Varga Z., Filipcsei G., Szilágyi A., Zrínyi M. Electric and Magnetic Field-Structured

Smart Composites. Macromolecular Symposia. — 2005. — V. 227(1), — P. 123–134.

63 Becker T. I., Stolbov O. V., Borin D. Y., Zimmermann K., Raikher Y. L. Basic magnetic properties of magnetoactive elastomers of mixed content. Smart Materials and Structures. — 2020. — V. 29. — № 7, [075034].

64 Stepanov G. V., Abramchuk S. S., Grishin D. A., Nikitin L. V., Kramarenko E. Y., Khokhlov A. R. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers. Polymer. — 2007. — V. 48. — № 2. — P. 488–495.

65 Stepanov G. V., Borin D. Y., Raikher Y. L., Melenev P. V., Perov N. S. Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers. Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — V. 20. — № 20. — P. 204121.

66 Магнитоактивный полимер с магнитотвердым наполнителем / Г.В. Степанов, Е.Ю. Крамаренко, Н.С. Перов, А.С. Семисалова, Д.Ю. Борин, В.В. Богданов, Д.А. Семеренко, А.В. Бахтияров, Л.Д. Свиридова, П.А. Стороженко // Вестник ПНИПУ. Механика. — 2013. - № 4. - С. 106-137.

67 Sorokin V. V., Stepanov G. V., Shamonin M., Monkman G. J., Khokhlov A. R., Kramarenko E. Y. Hysteresis of the viscoelastic properties and the normal force in magnetically and mechanically soft magnetoactive elastomers: Effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field. Polymer. — 2015. — V. 76, — P. 191–202.

68 Sorokin V. V., Sokolov B. O., Stepanov G. V., Kramarenko E. Y. Controllable hydrophobicity of magnetoactive elastomer coatings. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2018. — V. 459, — P. 268–271.

69 Chatterjee J., Haik Y., Jen Chen C. Biodegradable magnetic gel: synthesis and characterization // Colloid and Polymer Science. — 2003. — V. 281. — № 9. — P. 892–896.

70 Ilg P. Stimuli-responsive hydrogels cross-linked by magnetic nanoparticles // Soft Matter. — 2013. — V. 9. — № 13. — P. 3465.

71 Roeben E., Roeder L., Messing R., Frickel N., Marten G., Gelbrich T., Schmidt A. M. Magnetomechanical and Magnetothermal Coupling in Ferrohydrogels. Intelligent Hydrogels. — 2013. — P. 131–148.

72 Synthesis, characterization and in vivo evaluation of biocompatible ferrogels / M.T. Lopez-Lopez, I.A. Rodriguez, L. Rodriguez-Arco et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — V. 431. — P. 110–114.

73 Sanchez L. M., Alvarez V. A., Gonzalez J. S. Ferrogels : Smart Materials for Biomedical and Remediation Applications. Handbook of Composites from Renewable Materials. – 2017. – P.561–579.

74 Liu T.-Y., Hu S.-H., Liu K.-H., Liu D.-M., Chen S.-Y. Preparation and characterization

of smart magnetic hydrogels and its use for drug release. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 304. – № 1. – P. e397–e399.

75 Liu T.-Y., Hu S.-H., Liu K.-H., Liu D.-M., Chen S.-Y. Study on controlled drug permeation of magnetic-sensitive ferrogels: Effect of Fe₃O₄ and PVA. *Journal of Controlled Release*. – 2008. – V. 126. – № 3. – P. 228–236.

76 Deng H., Gong X., Wang L. Development of an adaptive tuned vibration absorber with magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures*. – 2006. – V. 15. – № 5. – P. N111–N116.

77 A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices / Yancheng Li, Jianchun Li, Weihua Li, Haiping Du // *Smart Materials and Structures*. — 2014. — V. 23. — № 12. — P. 123001.

78 Synthesis and Characterization of Gelatin-Based Magnetic Hydrogels / Maria Helminger, Baohu Wu, Tina Kollmann et al. // *Advanced Functional Materials*. — 2014. — V. 24. — № 21. — P. 3187–3196.

79 Elaboration and Rheological Investigation of Magnetic Sensitive Nanocomposite Biopolymer Networks / Galindo-Gonzalez, C., Gantz, S., Ourry, L. et al. // *Macromolecules*. — 2014. — V. 47. — № 9. — P. 3136–3144.

80 Raikher Yu.L., Stolbov O.V. Magnetodeformational effect in ferrogel samples // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2003. — V. 258-259. — P. 477–479.

81 Zubarev A. Yu. On the theory of the magnetic deformation of ferrogels // *Soft Matter*. — 2012. — V. 8. — № 11. — P. 3174.

82 Mahdavinia G.R., Etemadi H. In situ synthesis of magnetic CaraPVA IPN nanocomposite hydrogels and controlled drug release. *Materials Science and Engineering*. — 2014. — V. 45. — P. 250-260.

83 Сафронов А. П., Терзиян Т. В., Истомина А. С. и др. Набухание и сжатие феррогелей на основе полиакриламида в магнитном поле // *Высокомолек. соед. А*. – 2012. – Т. 54. – №1. – С. 30–38.

84 Guo C., Zhou L., Lv J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*. – 2013. – V. 21. — P. 449-456.

85 Raikher Y. L., Stolbov O. V. Deformation of an ellipsoidal ferrogel sample in a uniform magnetic field. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. – 2005. – V.46. – № 3. – P. 434–443.

86 Raikher Y. L., Stolbov O. V. Magnetodeformational effect in ferrogel objects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V. 289. – P. 62–65.

87 Goiti E., Salinas M.M., Arias G., Puglia D., Kenny J.M., Mijangos C. Effect of magnetic nanoparticles on the thermal properties of some hydrogels. *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – V. 92. – P. 2198-2205.

88 Kubisz L., Skumiel A., Pankowski E., Hojan-Jezierska D., Magnetically induced anisotropy of electric permittivity in the PDMS ferromagnetic gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – V. 357. – P. 767-770.

89 Filipcsei G. *Polymer Composites* / G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szil'agyi. – Berlin: Springer, 2006. – 137 p.

90 Varga J. *Ferrofluids and Magnetorheological fluids* / J. Varga, G. Filipcsei, M. Zr'inyi // *Polymer*. – 2006. – V.1. – P.227-233.

91 Hu, S.-H., Liu, T.-Y., Liu, D.-M., Chen, S.-Y. Controlled Pulsatile Drug Release from a Ferrogel by a High-Frequency Magnetic Field. *Macromolecules*. – 2007. – V.40. – № 19. – P. 6786–6788.

92 Kumar C. S. S. R., Mohammad F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2011. – V.63. – №9. – P. 789–808.

93 Cezar C. A., Kennedy S. M., Mehta M., Weaver J. C., Gu L., Vandeburgh H., Mooney D. J. Biphasic Ferrogels for Triggered Drug and Cell Delivery. *Advanced Healthcare Materials*. – 2014. – V. 3. – №11. – P. 1869–1876.

94 Nizam El-Din, H. M., El-Naggar A. W. M. Radiation synthesis of magnetic sensitive ferrogels from poly(ethylene glycol) and methacrylic acid as drug delivery matrices for vitamin B₁₂. *Designed Monomers and Polymers*. – 2013. – V. 17. – №4. – P. 322–333.

95 Gonzalez J. S., Nicolás P., Ferreira M. L., Avena M., Lassalle V. L., Alvarez V. A. Fabrication of ferrogels using different magnetic nanoparticles and their performance on protein adsorption. *Polymer International*. – 2013. – V. 63. – №2. – P. 258–265.

96 Bardajee G. R., Hooshyar Z. One-pot synthesis of biocompatible superparamagnetic iron oxide nanoparticles/hydrogel based on salep: Characterization and drug delivery. *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – V. 101. – P. 741–751.

97 Muzzalupo R., Tavano L., Rossi C. O., Picci N., Ranieri G. A. Novel pH sensitive ferrogels as new approach in cancer treatment: Effect of the magnetic field on swelling and drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – V. 134. – P. 273–278.

98 Choudhry V.P., Naithani R. Current status of iron overload and chelation with deferasirox. *The Indian Journal of Pediatrics*. – 2007. – V. 74. – №8. – P. 759–764.

99 Kurlyandskaya G. V. Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire / G. V. Kurlyandskaya, S. M. Bhagat, A. P. Safronov [et al.] // *AIP Advances*. – 2011. –

V.1. – P. 042122.

100 Beketov I. V. Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: focus on magnetic nanofluids / I. V. Beketov, A. P. Safronov, A. I. Medvedev [et al.] // AIP Advances. – 2012. – V.2. – P. 022154.

101 Safronov A. P. Spherical magnetic nanoparticles fabricated by laser evaporation / A. P. Safronov, I. V. Beketov, S. V. Komogortsev [et al.] // AIP Advances. – 2013. – V.3. – №5. – P. 052135.

102 Safronov A. P. Nanofluids for biomedical applications using spherical iron oxide magnetic nanoparticles fabricated by high-power physical evaporation / A. P. Safronov, I. V. Beketov, O. M. Samatov [et al.] // Mater. Matters. – 2014. – V.9 – №2. – P.58-61.

103 E. Muller, Ch. Oestreich, U. Popp, G. Michel, G. Staupendahl, and K.-H. Henneberg, J. KONA-Powder and Particle. – 1995. - № 13. – P. 79-90.

104 H.-D. Kurland, J. Grabow, G. Staupendahl, W. Andra, S. Dutz, and M. E. Bellemann, J. Magn. and Magn. Mater. – 2007. – V.311. – P. 73.

105 H.-D. Kurland, J. Grabow, G. Staupendahl, F. A. Muller, E. Muller, W. Andra, S. Dutz, and M. E. Bellemann, J. Magn. Mater. – 2009. – V.321. – P.1381.

106 Safronov A.P., Mikhnevich E.A., Lotfollahi Z., Blyakhman F.A., Sklyar T.F., Larrañaga Varga A., Medvedev A.I., Fernández Armas S., Kurlyandskaya G.V. // Polyacrylamide ferrogels with magnetite or strontium hexaferrite: Next step in the development of soft biomimetic matter for biosensor applications // Sensors (Switzerland). – 2018. – V.18. – №1. – P. 257.

107 Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд.-во иностр. лит. – 1963. – 478 с.

108 Сафронов А. П. Термодинамика смешения нерегулярных растворов полимеров: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника» : диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Сафронов Александр Петрович. – Екатеринбург. – 2000. – 373 с.

109 Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – Москва: Московский Университет. – 1976. – 232 с.

110 Carbon coated Nickel Nanoparticles in Polyacrylamide Ferrogels: Interaction with Polymeric Network and Impact on Swelling / E. A. Mikhnevich, A. P. Safronov, I. V. Beketov, A. I. Medvedev // Chimica Techno Acta. – 2020. – V. 7. – № 3. – P. 116-127.

111 Ong K.G., Wang J., Singh R.S., Bachas L.G., and Grimes C.A., Monitoring of bacteria growth using a wireless, remote query resonant-circuit sensor: application to environmental sensing, Biosens. Bioelectron. – 2001. – V.16. – № 4–5. – P. 305–312.

112 Merkus H.G. Particle Size Measurements. Springer. Berlin, 2009. 533 p.

113 Lim J. K. Stabilization of Superparamagnetic Iron Oxide Core–Gold Shell

Nanoparticles in High Ionic Strength Media / J. K. Lim, S. A. Majetich, R. D. Tilton // *Langmuir*. – 2009. – V.25. – P.13384–13393.

114 Safronov A.P., Kalinina E.G., Bagazeev A.V., Smirnova T.A., Leiman D.V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – T. 84. – № 12. – С. 2122-2127.

115 Shankar A., Safronov A.P., Mikhnevich E.A., Beketov I.V., Kurlyandskaya G.V. Ferrogels based on entrapped metallic iron nanoparticles in a polyacrylamide network: extended Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek consideration, interfacial interactions and magnetodeformation. *Soft Matter*. – 2017. – V. 13. – № 18. – P. 3359–3372.

116 Sanchez-Dominguez M. *A Meeting Point for Scientists and Technologists* / M. Sanchez-Dominguez, C. Rodriguez-Abreu. – Elsevier: Netherlands. – 2016. – 370 p.

117 Walker D. A. *Electrostatics at the Nanoscale* / D. A. Walker, B. Kowalczyk, B. A. Grzybowski // *Nanoscale*. – 2011. – V.3. – P.13-16.

118 Skomski R. *Nanomagnetics* / R. Skomski // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2003. – V.15. – P.R841-R896.

119 Genz U. *Structure of Sterically Stabilized Colloids* / U. Genz, B. D. Aguanno, J. Mewis // *Langmuir*. – 1994. – V.10. – P.2206–2212.

120 Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics* / R. E. Rosensweig // *Dover books on physics: United States of America*. – 2014. – 433 p.

121 Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука. – 1986. – 380 с.

122 Сафронов А. П. Энтальпия разбавления – прямая характеристика энергетического спектра межмолекулярных взаимодействий в растворах и гелях полимеров / А. П. Сафронов, Т. В. Терзиян // *Высокомолек. Соед.* – А. – 2008. – Т.50. – №7. – С.1-12.

123 Сафронов А. П. Влияние межфазной адгезии и неравновесной стеклообразной структуры полимера на энтальпию смешения наполненных композитов на основе полистирола / А. П. Сафронов, А. С. Истомина, Т. В. Терзиян [и др.] // *Высокомолек. соед.* – А. – 2012. – Т.54. – № 3. – С.411-421.

124 Терзиян Т.В. Термодинамика межфазного взаимодействия в композитах на основе нанодисперсного NiO и производных метакриловой кислоты / Т. В. Терзиян, А. П. Сафронов, А. В. Петров [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – А. – 2014. – Т.56. – №1. – С.69–77.

125 Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Калинина Е.Г., Галяутдинова А.С., Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г. // *Рос. нанотехнологии*. – 2007. Т. 2. № 9-10. С. 81.

126 Yoshihito O., Gong J. P., Tanaka Y. *Soft and Wet Materials: Polymer Gels* // *Adv. Mater.* – 1998. – V. 10. – № 11. – P. 827–837.

127 Yoshihito O., Gong J. P., Tanaka Y. *Polymer Gels* // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 14. –

№ 1. – P. 87–112.

128 Tanaka T. Phase transitions in gels and a single polymer // *Polymer*. – 1979. – V. 20. – № 11. – P. 1404–1412.

129 Amiya T., Tanaka T. Phase Transitions in Cross – Linked Gels of Natural Polymers // *Macromolecules*. – 1987. – V. 20. – № 5. – P. 1162–1164.

130 Филлипова О. Е. Умные полимерные гидрогели // *Природа*. – 2005. – № 8. – С.8.

131 Хохлов А. Р. Восприимчивые гели // *Физика*. – 1998. – Т. 167. – № 11. – С. 138–142.

132 K. Haraguchi. Synthesis and properties of soft nanocomposite materials with novel organic/inorganic network structures // *Polymer Journal*. – 2011. – 43. – P. 223–241.

133 Dickinson, E. Food Polymers, Gels and Colloids; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1991.

134 Safronov A.P., Tyukova, I.S., Kurlyandskaya G.V. Coil-to-helix transition of gellan in dilute solutions is a two-step process. *Food Hydrocoll.* – 2018. – V.74. – P. 108–114.

135 Filipcsei G and Zrinyi M J. *Phys.: Condens.* – 2010. – V. 22. – P. 276001.

136 Backes S, Witt M U, Roeben E, Kuhrts L, Aleed S, Schmidt A M and Klitzing R 5 J. *Phys. Chem. B*. – 2011. – V.19. – P.121-293.

137 Raikher Y.L., Stolbov O. V. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V.289. – P. 62-65.

138 Weeber R, Kreissl P, Holm Ch *Arch. Appl. Mech.* – 2019. – V.89. – P. 3–16.

139 Weeber R, Kantorovich S, Holm Ch *Soft Matter*. – 2012. – V. 8. – P. 9923 –9932.

140 Filipcsei G, Zrinyi M J. *Phys.: Condens. Matter*. – 2010. – V. 22. – P. 7779

141 Safronov A.P., Terziyan T.V., Istomina A.S., Beketov I.V. Swelling and Contraction of Ferrogels Based on Polyacrylamide in a Magnetic Field. *Polym. Sci. Ser. A*. – 2012. V. 54. - № 1. – P. 26–33.

142 Amici E., Clark A.H., Normand V., Johnson N.B. Interpenetrating Network Formation in Gellan–Agarose Gel Composites. *Biomacromolecules*. – 2000. – V. 1. - № 4. – P. 721–729.

143 Yuan N., Xu L., Wang H., Fu Y., Zhang Z., Liu L., Wang C., Zhao J., Rong J. Dual Physically Cross-Linked Double Network Hydrogels with High Mechanical Strength, Fatigue Resistance, Notch-Insensitivity and Self-Healing Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V. 8. – P. 34034–34044.