

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Михневич Екатерина Андреевна

**Феррогели на основе полиакриламида: синтез, межфазное
взаимодействие, магнитодеформационные свойства**

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: **Сафронов Александр Петрович**

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Крамаренко Елена Юльевна, доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва), профессор кафедры физики полимеров и кристаллов

Вшивков Сергей Анатольевич, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений

Бушкова Ольга Викторовна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), заведующая лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока

Защита состоится 22 сентября 2022 года в 12:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр.Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3735>

Автореферат разослан « » июля 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Надежда
Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Степень разработанности темы:

Имеющиеся в литературе работы по синтезу и изучению свойств магнитных гелей достаточно разнородны. В основном, наиболее плодотворно в этом направлении работала группа Zrinyi, Fillipsei (Венгрия) и группа Perchinski, Galicia (Франция). Тематика представленных в литературе исследований, в основном, касается характера распределения магнитных частиц в структуре феррогелей и их механического отклика на внешнее магнитное поле. Были изучены магнитные и упругие свойства, влияние неоднородного магнитного поля феррогелей на основе поливинилового спирта и наполненного частицами магнетита. Для феррогелей на основе поли(N-изопропилакриламида) исследовали коллапс сетки геля при повышении температуры, влияние поведения однородного магнитного поля. Изучен упругий отклик ФГ поли(диметилсилоксановых) гелей со случайным и магнитно-ориентированным распределением частиц магнитного наполнителя. Исследовано набухание и механическая эластичность феррогелей на основе полиакриламида, наполненных наночастицами магнетита, полученными химическим осаждением.

В то же время, 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.

Цели и задачи работы:

Комплексное рассмотрение 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:

1. 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.

2. 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.

3. Термодинамическое исследование молекулярных и межфазных взаимодействия полиакриламидной матрицы с водой и магнитными наполнителями: FeO_x , Fe_3O_4 , Fe , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Ni и $\text{Ni}@C$ (Ni в углеродной оболочке).

4. Исследование влияния магнитных наночастиц на степень набухания феррогелей, на объемный эффект сжатия и набухания феррогелей на основе полиакриламида при изменении качества растворителя.

5. Изучение упругих свойств феррогелей в зависимости от степени наполнения магнитными наполнителями в том числе под действием постоянного однородного магнитного поля.

6. 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 энтальпия адгезии полиакриламида к поверхности магнитных частиц отрицательна и набухание сетки феррогеля уменьшается при увеличении ее абсолютных значений. Впервые показано, что модифицирование поверхности наночастиц никеля углеродной оболочкой препятствует адгезии субцепей полиакриламида к их поверхности, что сопровождается набуханием феррогелей, наполненных частицами Ni@C.

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 ценность:

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 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 набухания/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 2015, 2017); MAGNETIC MATERIALS. New technologies (BICMM-2018) (Иркутск 2018); VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» EASTMAG–2019 (Екатеринбург 2019).

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/или Web of Science для публикации основных научных результатов, 27 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации:

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, отражена ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также методология и методы исследования. Перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор и анализ литературных данных по теме работы.

Вторая глава посвящена характеристике объектов и методов исследования феррогелей. Магнитные наполнители, использованные в работе, по своей дисперсности состояли как из наноразмерных частиц, так и частиц микронного размера. Физические характеристики магнитных частиц представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики магнитных порошков

Частицы	Форма	Фазовый состав (РФА)	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{ср}$, нм	M_s^* , кА/м	H_c^{**} , кА/м
FeO _x	Сфера	100 % маггемит (γ – Fe ₂ O ₃)	46.0	19.6	253	7.9
Fe ₃ O ₄	Округлая	94.6% магнетит 5.4% гётит (FeO(OH))	6.9	190.0	252	0.2
SrFe ₁₂ O ₁₉	Неправильный многогранник	80% феррит (SrFe ₁₂ O ₁₉) 17% гематит (Fe ₂ O ₃) 3% (SrO ₂)	3.9	314.0	319	270.0
Fe	Сфера	100% кубическая фаза Fe	9.0	65.8	1213	22.0
Ni	Сфера	100% кубическая фаза Ni	12.6	58.0	454	20.7
Ni@C	Сфера		10.8	62.0	339	7.7

* M_s - намагниченность насыщения. ** H_c - коэрцитивная сила.

Наночастицы были предоставлены лабораторией импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН. Частицы маггемита FeO_x были синтезированы методом лазерного испарения образца (ЛИ); частицы железа (Fe), никеля (Ni) и никеля в углеродной оболочке (Ni@C) были синтезированы методом электрического взрыва проволоки (ЭВП). Микронные частицы были коммерческими продуктами: магнетит (Fe₃O₄) производства AlfaAesar (США),

гексаферрит стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) производства Олкон (Кинешма, РФ). В главе приведены электронные микрофотографии, параметры дисперсности, рентгеновские дифрактограммы фазового состава и кривые магнитного гистерезиса.

Синтез феррогелей на основе полиакриламида (ПАА) с магнитными наполнителями проводили реакцией радикальной полимеризации акриламида в водном растворе и использованием метиленадиакриламида в качестве сшивающего агента, персульфата аммония в качестве инициатора и тетраэтилметиленамина в качестве ускорителя. Для создания химической сетки разной плотности варьировали концентрацию мономера и сшивающего агента. Выборочно при необходимости в синтез вводили в качестве загустителей растворы природных полисахаридов гуара и ксантана (SigmaAldrich США), которые дополнительно формировали гель с физической сеткой.

В главе представлены использованные в работе методы исследования: динамическое рассеяние света (ДРС), электрофоретическое рассеяние света, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, измерение удельной поверхности, аттестация магнитных свойств, калориметрические измерения энтальпии растворения магнитонаполненных композитов, метод динамического механического анализа, определение равновесной степени набухания феррогелей, измерение модуля упругости феррогелей без воздействия постоянного магнитного поля и в его присутствии, измерение магнитострикции в постоянном магнитном поле.

Третья глава – «Физико-химические особенности синтеза феррогелей на основе полиакриламида»

В главе систематически рассмотрены вопросы диспергирования магнитных частиц в реакционной смеси, обеспечения и поддержания агрегативной и седиментационной стабильности в процессе синтеза

Наночастицы маггемита (FeO_x) при ультразвуковом диспергировании в воде образовывали стабильные суспензии как в отсутствие, так и при наличии стабилизатора. При самостабилизации суспензии, дзета-потенциал был равен +34.6 мВ. В то же время, самостабилизированные суспензии легко разрушались при добавлении солей, в частности инициатора - персульфата аммония. Более перспективным является применение для синтеза суспензии, в которую введен специальный электростатический стабилизатор - цитрат натрия. При добавлении цитрата натрия происходила адсорбция анионов цитрата на поверхности, ее перезарядка и формирование инвертированного ДЭС с отрицательным значением дзета-потенциала равным -37 мВ. Было проведено исследование деагрегирования суспензии ультразвуковой обработкой (УЗО). Суммарная картина изменения степени дисперсности в суспензии частиц наночастиц FeO_x в ходе цикла ее обработки представлена на рисунке 3 (А), внешний вид синтезированных феррогелей показан на рисунке 3 (Б).

В отличие от наночастиц маггемита, в системах с наночастицами Fe наблюдалась сильная агрегация. Для наночастиц металлического никеля, в

целом, проявлялись те же особенности. Наночастицы металлов, синтезируемые методом ЭВП в силу особенностей его реализации, имеют несколько большие размеры, чем наночастицы оксида железа (полученного методом ЛИ).

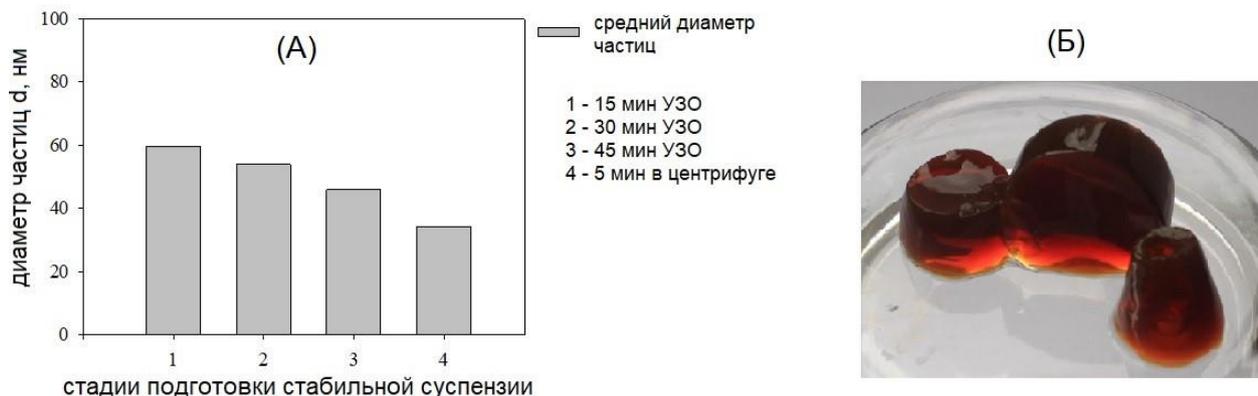


Рисунок 1 – (А) Изменение степени дисперсности магнитных наночастиц FeOx в суспензии (средний гидродинамический диаметр частиц); (Б) Внешний вид феррогелей полиакриламида, содержащих наночастицы оксида железа

На рисунке 2 показаны особенности мультимодального распределения в суспензии МНЧ железа, полученные с помощью ДРС. Суспензия была подвергнута УЗО в течение 15 минут и в нее был введен стерический стабилизатор - линейный полиакриламид. Дзета-потенциал суспензии составлял -16 мВ.

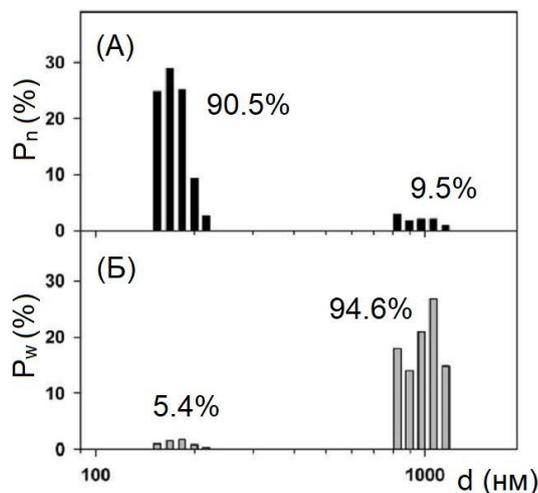


Рисунок 2 – Распределение частиц по размерам, определенное методом ДРС в разбавленной стерически стабилизированной водной суспензии магнитных наночастиц Fe: (А) – среднечисловое; (Б) – средневзвешенное. Цифры указывают количество (А) и вес (Б) фракций отдельных частиц и агрегатов. Концентрация МНЧ Fe, составляла 0.23 г/л

В суспензии содержатся агрегаты частиц Fe двух размеров. Одни 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 выяснения причин агрегативной неустойчивости суспензий наночастиц Fe было проведено теоретическое рассмотрение на основе расширенного метода Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО). Процессы притяжения и отталкивания частиц в суспензии описывали Ван-дер-Ваальсовыми (притяжение) и электростатическими (отталкивание) силами, а также принимали во внимание как стерические, так и магнитные взаимодействия. Устойчивость суспензии рассматривали с точки зрения баланса энергии всех присутствующих видов взаимодействия.

Энергию Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (V_{vdw}) вычисляли с использованием классического подхода Гамакера без учета эффектов запаздывания.

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

здесь s – расстояние между поверхностями взаимодействия частиц.

Постоянную Гаммакера для ансамбля полидисперсных магнитных наночастиц железа в воде описывали экспоненциальной функцией третьего порядка.

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

где r - радиус частицы в нм.

Энергию электростатического отталкивания (V_{vdW}) между частицами при условии постоянства заряда использовали в виде:

$$V_e = 2\pi r \varepsilon_r \varepsilon_o \psi_o^2 \left(e^{-\kappa s} \right), \quad \text{где} \quad \kappa = \left(\frac{k_B T \varepsilon_o \varepsilon_r}{q^2 N_A \sum z_i^2 c_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Здесь ε_r - относительная диэлектрическая проницаемость воды, ε_o - диэлектрическая проницаемость вакуума, ψ_o - 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 (V_{st}) между частицами учитывали комбинацией потенциала твердого ядра с потенциалом диффузной части, моделируемого в теории самосогласованного поля (ССП).

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

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 (V_M) рассчитывали в приближении однодоменности следующим образом:

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

где μ_o - проницаемость вакуума, а M - остаточная намагниченность МНЧ железа.

Таким образом, полная энергия взаимодействия частиц включала два члена описывающих притяжение: потенциал Ван-дер-Ваальса и потенциал магнитного взаимодействия и два члена учитывающих отталкивание: электростатический потенциал и потенциал стерического взаимодействия

При расчете полной энергии использовали значение дзета-потенциала суспензии МНЧ Fe ($\zeta = -16$ мВ) для оценки поверхностного потенциала (ψ_o) при расчете электростатического отталкивания. Остаточная намагниченность МНЧ была взята в соответствии с петлей гистерезиса $M = 114$ кА/м. 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 $\sigma_\pi = 0.14$ определяли исходя из массы адсорбированного полимера на м^2 поверхности МНЧ. Зависимость вкладов притяжения и отталкивания от расстояния между частицами, рассчитанная с использованием этих параметров, представлена на рисунке 3(А). На рисунке 3(Б) представлены графики полной энергии взаимодействия между МНЧ Fe, с разной толщиной адсорбированного слоя.

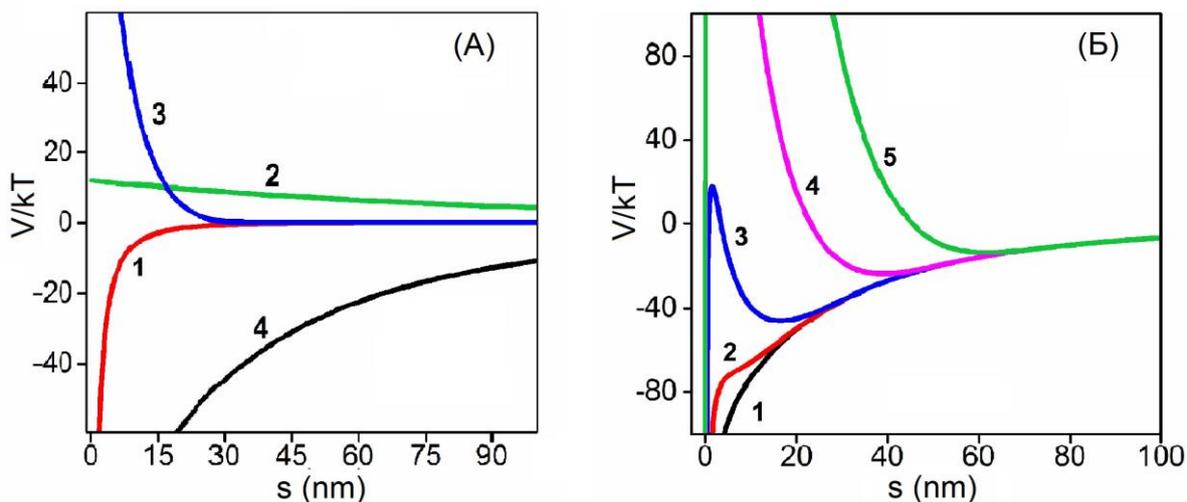


Рисунок 3 – (А) Вклады притяжения и отталкивания в энергию взаимодействия МНЧ Fe в суспензии в зависимости от расстояния между частицами (1- V_{vdw} , 2- V_e , 3- V_{st} , 4- V_M); (Б) Кривые полной энергии взаимодействия МНЧ Fe, покрытых оболочкой стерического стабилизатора разной толщины (1- 10нм, 2- 15нм, 3- 20нм, 4- 30нм, 5- 40нм).

Из рисунка 3 (А) видно, что магнитные 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. На рисунке 3 (Б) показано, что с увеличением толщины оболочки стабилизатора минимум энергии, соответствующий образованию агрегатов, уменьшается по глубине.

Поэтому использование стерических полимерных стабилизаторов является единственной возможностью синтеза феррогелей, при наличии сильных магнитных взаимодействий между частицами. В главе рассмотрены вязкоупругие свойства водных растворов природных полисахаридов – гуара и ксантана, которые могут быть использованы в качестве эффективных стерических стабилизаторов магнитных частиц. Представлены зависимости модуля накопления, модуля потерь и угла сдвига между напряжением и деформацией.

Четвертая глава – «Термодинамика гидратации и межфазных взаимодействий в феррогелях на основе полиакриламида».

В структуре феррогеля присутствуют три компонента: полимерная сетка, внедренные твердые магнитные частицы и вода. Основным видом парного

молекулярного взаимодействия, который определяет степень набухания геля является взаимодействие полимерной сетки с жидкой средой. В главе представлены результаты калориметрического исследования энтальпии разбавления растворов ПАА в воде (рисунок 4), на основании которых были рассчитаны термодинамические параметры парных взаимодействий

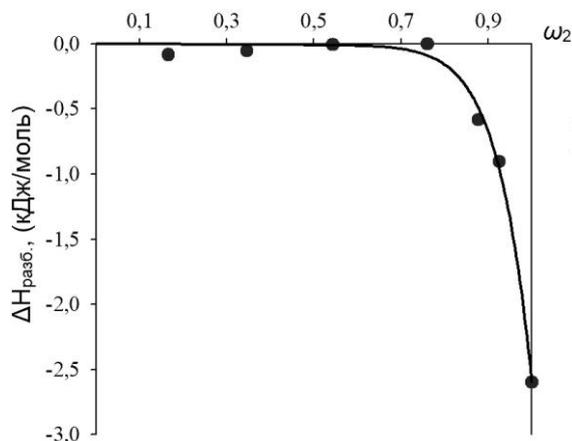


Рисунок 4 – Концентрационная зависимость энтальпии разбавления растворов ПАА в воде при T=25 °C.

Представленный на рисунке 4 ход зависимости энтальпии разбавления типичен для растворов стеклообразных полимеров, и согласно имеющейся в литературе теоретической модели [1] она описывается уравнением:

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

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

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 для системы ПАА – вода указывает, что 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.

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.

Было показано, что добавление апротонного растворителя ДМСО к воде уменьшает степень набухания гелей ПАА (рисунок 5). 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.

Из рисунка 6 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. То есть, в межмолекулярных взаимодействиях в растворе ПАА проявляет электроно-донорную функцию, а молекулы воды выступают как акцептор.

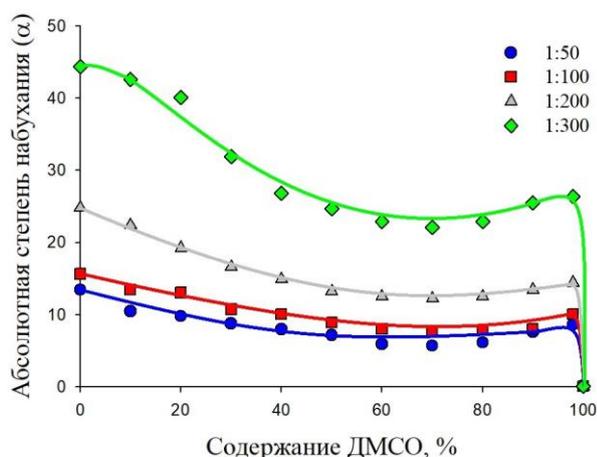


Рисунок 5 – Зависимость степени набухания гелей ПАА с разной степенью сшивки в смесях ДМСО-вода от содержания ДМСО

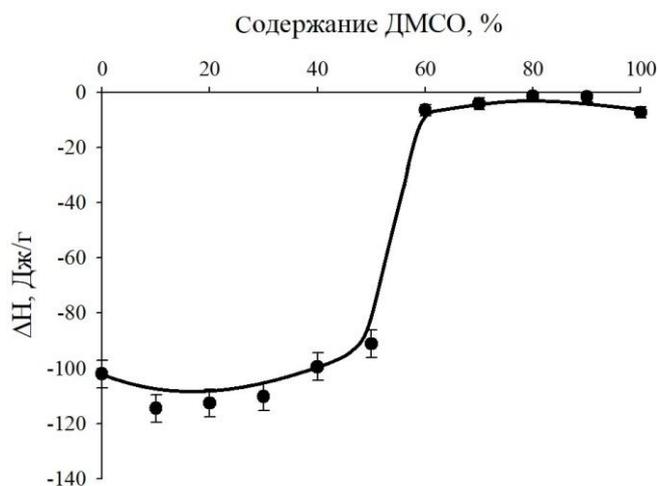


Рисунок 6 – Зависимость энтальпии набухания гелей ПАА в смесях ДМСО-вода от содержания ДМСО в смешанном растворителе

Методом калориметрии с использованием термохимического цикла была исследована энтальпия межфазной адгезии ПАА к поверхности МНЧ FeO_x , Fe_3O_4 , Fe , $SrFe_{12}O_{19}$ (ГФС), Ni , $Ni@C$. Расчет энтальпии смешения (ΔH^m) полимерного композита с разным соотношением полимер/наполнитель проводили по уравнению:

$$\Delta H^m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3,$$

где ΔH_1 энтальпия растворения полимера; ΔH_2 смачивания наполнителя; ΔH_3 растворения композита; ω_1 , ω_2 – массовые доли полимера и порошка в композиции. В качестве общего растворителя при исследовании композитов на основе ПАА использовали дистиллированную воду.

На рисунке 7 приведен пример экспериментальных концентрационных зависимостей энтальпии растворения композитов ПАА с ГФС в воде и рассчитанных по циклу зависимостей энтальпии смешения от массового содержания наполнителя в композите.

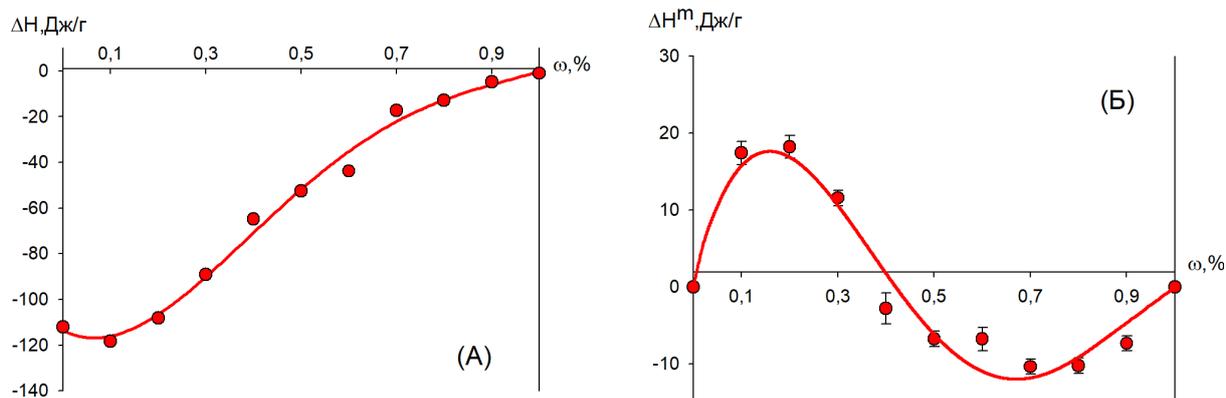


Рисунок 7 – А: Концентрационная зависимость энтальпии растворения композитов ПАА/ГФС; Б: Энтальпия смешения композита ПАА/ГФС при 298 К в зависимости от массовой доли ГФС ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)

Известно [2], что концентрационная зависимость энтальпии смешения наполненных полимерных систем имеет интегральный характер, который определяется двумя вкладами:

$$\Delta H_{\text{м}} = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{стр}}$$

Для аппроксимации зависимостей энтальпии смешения композитов и описания вкладов в энтальпию смешения композитов были использованы уравнения [3]:

$$\Delta H_{\text{стр}} = -\frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зс}}} \varphi_{\text{пол}} \gamma \exp\left(-\frac{1 - \omega_{\text{нан}}}{\omega_{\text{нан}} S_{\text{уд}} d_{\text{пол}} l_0}\right) \quad \Delta H_{\text{взаим}} = \Delta H_{\text{адз}}^{\infty} \frac{K(1 - \omega_{\text{нан}})\omega_{\text{нан}} S_{\text{уд}}}{K(1 - \omega_{\text{нан}}) + \omega_{\text{нан}} S_{\text{уд}}}$$

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

Рассчитанные значения параметров модели $\Delta H_{\text{адз}}^{\infty}$, K , γ , l_0 для композитов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры модели для композитов ПАА с магнитными наполнителями

Композит	$\Delta H_{\text{адз}}^{\infty}$, Дж/м ²	K , м ² /г	l_0 , мкм	γ
ПАА/FeOx	-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/ГФС	-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

Абсолютные значения энтальпии адгезии в насыщенном слое возрастают в ряду FeOx – Fe₃O₄ – Ni – SrFe₁₂O₁₉ – Fe. Наилучшая адгезия ПАА наблюдается к поверхности частиц металлического железа.

Представляет интерес сопоставление взаимодействия ПАА с наночастицами Ni были исследованы и наночастицами Ni с углеродной оболочкой (Ni@C). Для них были получены разные знаки энтальпии адгезии. Концентрационные зависимости энтальпии смешения композитов ПАА с наночастицами Ni, Ni@C и модельного композита ПАА с техуглеродом (C) от массового содержания наполнителя в композите представлены на рисунке 8. На рисунке 9 представлена степень набухания феррогелей ПАА, наполненных металлическим Ni и Ni@C.

Из рисунка 8 видно, что модификация поверхности МНЧ Ni углеродной оболочкой препятствует адгезии ПАА на поверхности частиц и энтальпия межфазного взаимодействия ПАА с МНЧ Ni@C принимает положительные значения, что коррелирует со значениями энтальпии смешения в модельном композите ПАА/С.

Из рисунка 9 видно, что если энтальпия адгезии для Ni отрицательна, то степень набухания сетки уменьшается с ростом содержания МНЧ. Внедрённые магнитные частицы могут выступать дополнительными узлами сетки, связывающими линейные субцепи ПАА. Если энтальпия адгезии положительна (Ni@C), субцепи ПАА десорбируются с поверхности частиц. Это приводит к увеличению степени набухания феррогеля, и к разрыхлению сетки.

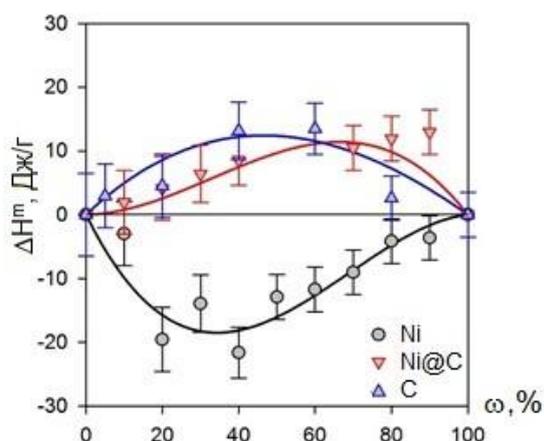


Рисунок 8 – Зависимость энтальпии смешения для композитов ПАА/Ni, ПАА/Ni@C, ПАА/С от массовой доли наполнителя

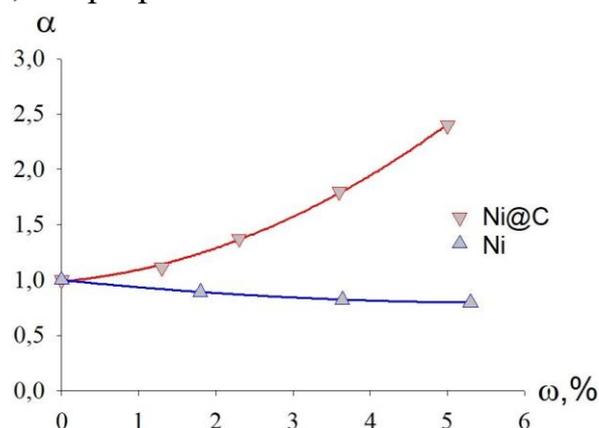


Рисунок 9 – Зависимость относительной степени набухания полимерной матрицы ПАА от содержания магнитного наполнителя

Было исследовано изменение объема феррогеля при ухудшении качества растворителя, которое проводили путем добавления ацетона в водную среду. На рисунке 10 А показаны зависимости степени набухания гидрогелей ПАА от содержания ацетона в смеси с водой. Гидрогели ПАА, содержащие электрически заряженные звенья, резко уменьшают объем (коллапсируют) при добавлении в воду ацетона. На рисунке 10 Б показана зависимость для феррогелей, наполненных ГФС. Для них также наблюдается подобная зависимость.

В то же время, коллапс ненаполненных гидрогелей происходит дискретно при объемной концентрации ацетона более 53 % независимо от степени сетчатости. Введение магнитных частиц ГФС в полимерную матрицу не

смещает границу объемного перехода, но влияет на его дискретность. Он происходит плавно в диапазоне объемной концентрации ацетона 40–60 %. Резкого изменения объема геля не наблюдается.

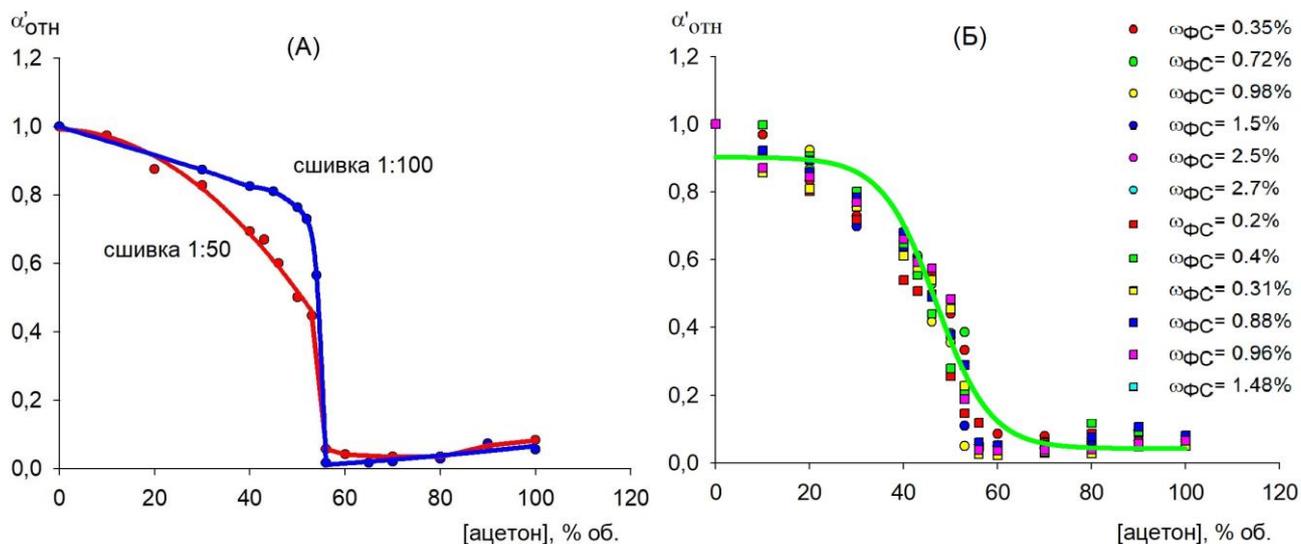


Рисунок 10 – (А) Зависимость относительной степени набухания гидрогелей ПАА от содержания ацетона в смеси с водой; (Б) Зависимость относительной степени набухания феррогелей ПАА/ГФС от содержания ацетона в смеси с водой

Пятая глава – «Механические свойства феррогелей»

На рисунке 11 А представлены зависимости модуля феррогелей с FeOx при разной плотности сетки. При введении небольшого количества наночастиц оксида железа, Наблюдается резкое увеличение модуля. После чего зависимость стремится к насыщению. Аналогичные зависимости были получены для феррогелей, наполненных Fe₃O₄ и ГФС (SrFe₁₂O₁₉).

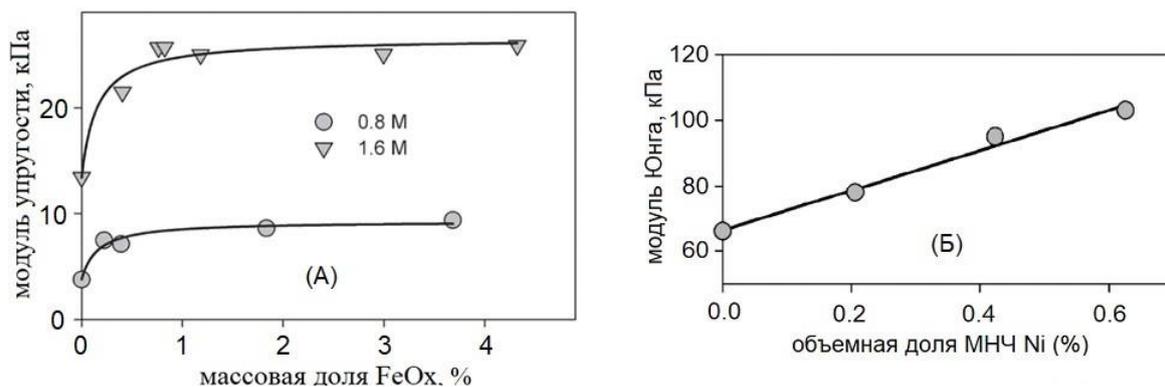


Рисунок 11 – Зависимость модуль Юнга феррогелей: (А) с МНЧ FeOx при разной плотности сетки полимерной матрицы геля; (Б) от объемной доли МНЧ Ni. Концентрация АА при синтезе 2.7 М. Степень сшивки 1:100

Прямо пропорциональную зависимость от объемной доли магнитных частиц наблюдали только для феррогеля с наночастицами Ni (рисунок 11 Б). В то же время, коэффициент наклона на порядок превышал величину, предсказываемую теорией Эйнштейна – Смоллвуда.

Влияние магнитного поля на модуль было исследовано лишь для небольшого числа феррогелей. 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 (рисунок 12)

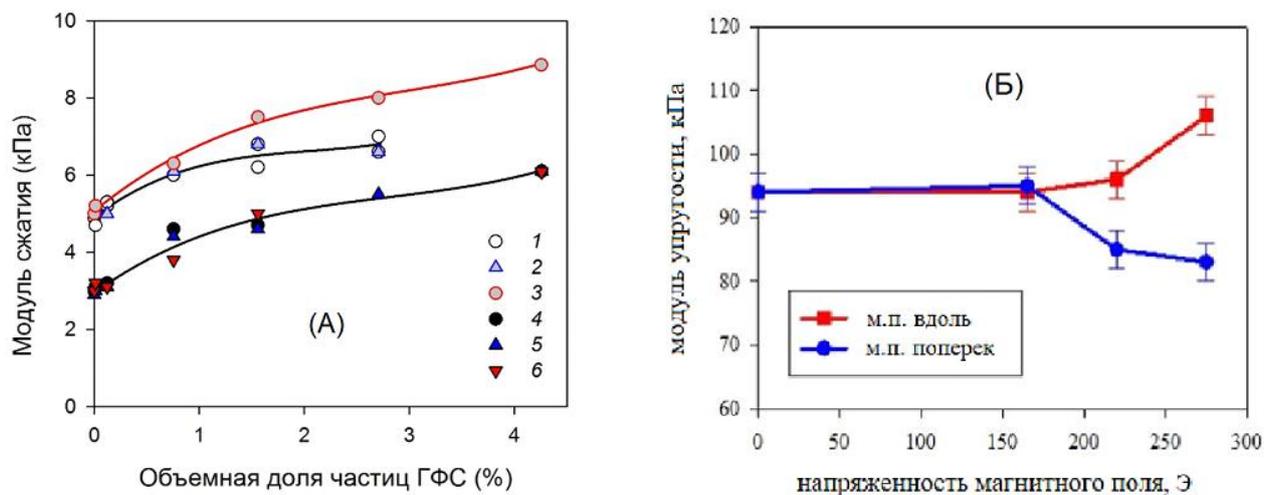


Рисунок 12 – Зависимости: (А) модуля сжатия феррогелей от содержания частиц ГФС ($C_{AA}=0.6$ М). 1, 2, 3 - степень сетчатости 1:100 (1 - без поля, 2 - поле 27.5 мТл поперек оси сжатия, 3 - поле вдоль оси сжатия); 4, 5, 6 - степень сетчатости 1:200 (4 - без поля, 5 - поле 27.5 мТл поперек оси сжатия, 6 - поле вдоль оси сжатия); (Б) Зависимость модуля упругости образца геля с содержанием МНЧ никеля 3.64 % (вес) от напряженности и ориентации магнитного поля. Степень сетчатости 1:100, $C_{AA}=2.7$ М.

Модуль упругости феррогелей ПАА/ГФС со степенью сетчатости 1:200 практически не зависел от приложенного поля. Для феррогелей ПАА/ГФС со степенью сетчатости 1:100 наблюдали увеличение модуля в направлении линий магнитного поля (рисунок 12 А). Для феррогелей ПАА/Ni было обнаружено увеличение модуля в направлении линий магнитного поля и уменьшение модуля в поперечном направлении (рисунок 12 Б).

При исследовании магнитострикции (магнитодеформирования) феррогелей в основном изучали 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. Было рассмотрено влияние природы сетки геля на проявление магнитострикции.

Феррогели с химической сеткой:

На рисунке 13 А представлены зависимости относительного изменения размеров и объема феррогеля на основе химической сетки ПАА с концентрацией магнетита (Fe_3O_4) 0.6% с течением времени при помещении в однородное магнитное поле 420 мТ; на рисунке 13 Б – кинетические кривые изменения размеров образца феррогеля, наполненного микрочастицами ГФС.

Было показано, что при деформировании феррогелей химической сеткой ПАА, 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.

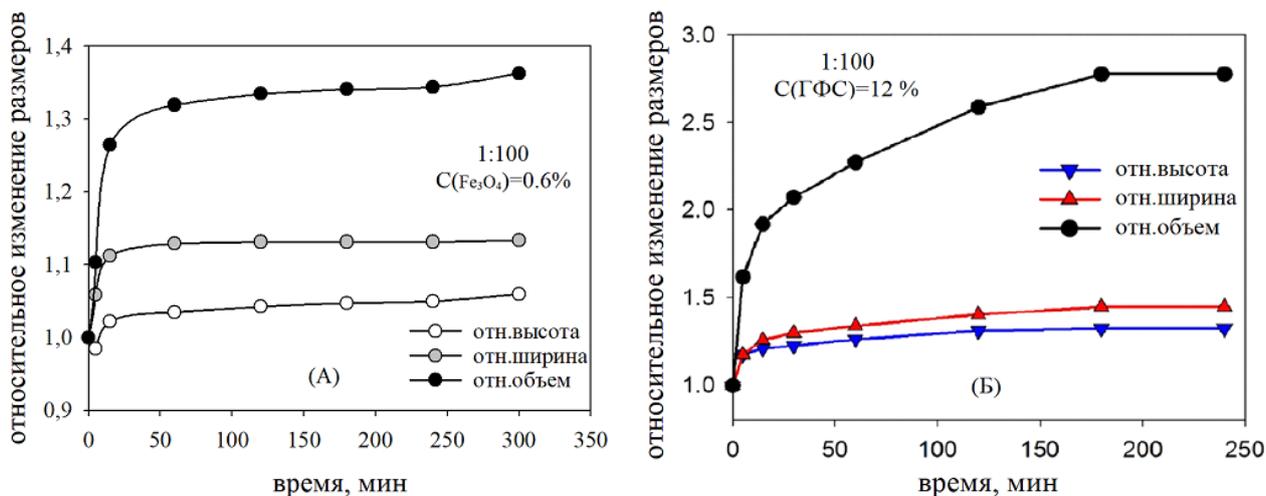


Рисунок 13 – Изменение относительных размеров и объема феррогелей с химической сеткой в однородном магнитном поле 420 мТл

Для феррогелей с физической сеткой (гуар/ГФС), наблюдали удлинение в направлении поля и сокращение в перпендикулярном направлении при сохранении постоянным общего объема феррогеля. В данном случае феррогели находились не в жидкой водной фазе, а в воздушной среде. На рисунке 14 представлены изображения образца феррогеля с физической сеткой на основе гуара, магнитные частицы ГФС (12.5%) без магнитного поля и в однородном магнитном поле 420 мТл. Поскольку физические гели обычно очень мягкие, сферический образец приобрел форму, близкую к эллипсоиду в поле силы тяжести, см. рисунок 14 (А), где малая и большая полуоси эллипсоида отмечены как *a* и *b* соответственно. В магнитном поле произошло увеличение большой оси эллипсоида и уменьшение его малой оси. На рисунке 15 показано изменение относительной магнитострикции образца феррогеля с физической сеткой во времени.

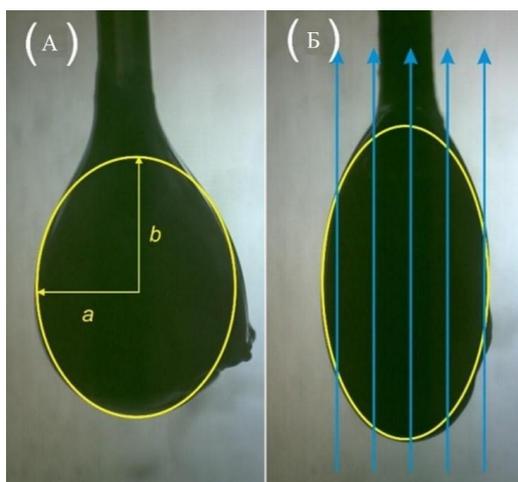


Рисунок 14 – (А) образец феррогеля с физической сеткой наполненного 12.5% ГФС в нулевом поле; (Б) Тот же образец после 170 мин выдержки в однородном магнитном поле 420 мТл

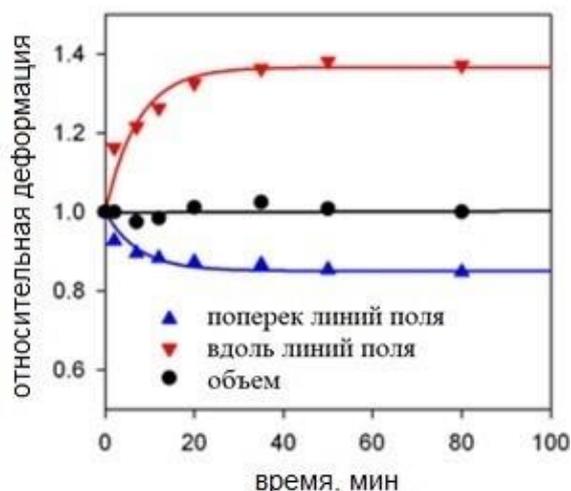


Рисунок 15 – Зависимость магнитострикции образца феррогеля с физической сеткой, наполненного ГФС, в однородном магнитном поле 420 мТл от времени экспозиции. Линии соответствуют аппроксимации экспонентой

Представленные на рисунке 15 тенденции хорошо соответствуют экспоненциальной функции:

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

где τ - время релаксации, которое оказалось равным 7.36 мин как при деформировании 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.

Для феррогелей с комбинированной сеткой, включающей как сетчатый ПАА, так и линейный полисахарид гуар или ксантан, влияние магнитного поля напряженностью 420 мТл представлено на рисунке 16. $\Delta V/N_0$

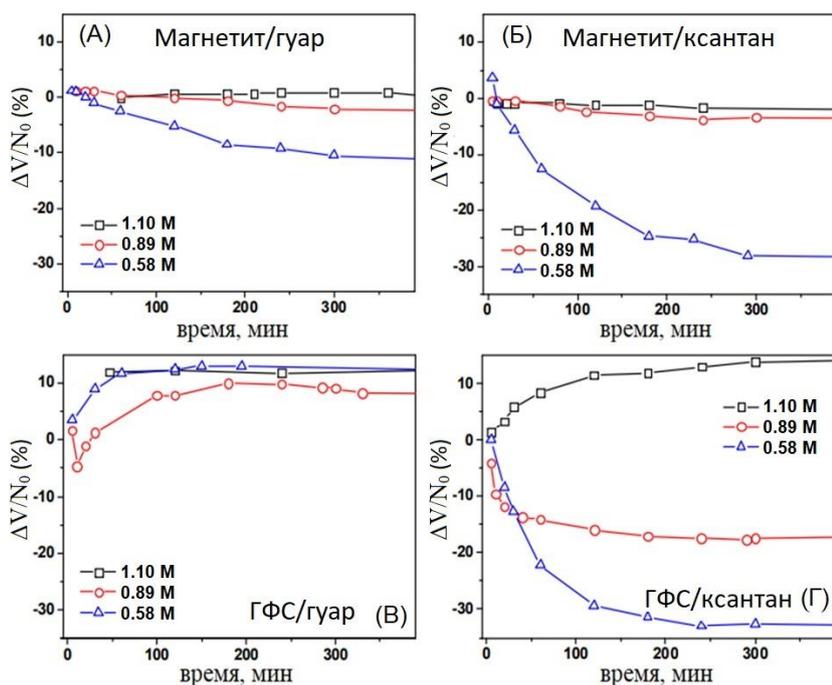


Рисунок 16 – Относительное увеличение или уменьшение объема гелей на основе комбинированной сетки ПАА/гуар (или ксантан) в поле. Магнитные частицы: магнетит (А, Б) или ГФС (В,Г)

Из рисунка видно, что для гелей с комбинированной сеткой, которая включала в себя природные полисахариды, способные образовывать физические сетки за счет водородных связей, наблюдали как эффект увеличения объема в магнитном поле, так и эффект уменьшения объема. Было показано, что феррогели с более плотной сеткой (высокие значения модуля Юнга) более склонны к положительной магнитострикции в поле, то есть к набуханию, а феррогели с редкой сеткой (малые значения модуля Юнга) испытывают тенденцию к отрицательной магнитострикции

ВЫВОДЫ

По результатам проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. При синтезе феррогелей на основе 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 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 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.

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 от маггемита к 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. Увеличение межфазной адгезии приводит к уменьшению степени набухания 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. При этом 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, но расширяет диапазон его проявления для феррогелей.

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 количества магнитных частиц, после чего значения модуля выходят на насыщение.

6. В однородном магнитном поле для феррогелей, помещенных в водную среду, не соблюдается условие «несжимаемости». Во всех случаях наблюдается симбатное изменение внешних размеров образца в направлении линий поля и в поперечном направлении. В зависимости от состава феррогеля, и от наличия полимерных модификаторов, может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение объема в однородном магнитном поле.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Safronov A.P., Samatov O.M., Tyukova I.S., **Mikhnevich E.A.**, Beketov I.V. Heating of polyacrylamide ferrogel by alternating magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2016, V. 415, P. 24-29. 0.75 п.л./0.19 п.л. (Scopus, Web of Science)
2. Shankar A., Safronov A.P., **Mikhnevich E.A.**, Beketov I.V. Multidomain iron nanoparticles for the preparation of polyacrylamide ferrogels // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017, V. 431, P. 134-137. 0.531 п.л./0.177 п.л. (Scopus, Web of Science)
3. 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. 1.77 п.л./0.44 п.л. (Scopus, Web of Science)
4. 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, 257. 2.77 п.л./0.3 п.л. (Scopus, Web of Science)
5. Safronov A.P., Shankar A., **Mikhnevich E.A.**, Beketov I.V. Influence of the particle size on the properties of polyacrylamide ferrogels with embedded micron-sized and nano-sized metallic iron particles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018, V. 459, P. 125-130. 0.79 п.л./0.2 п.л. (Scopus, Web of Science)
6. **Михневич Е.А.**, Чеботкова П.Д., Сафронов А.П. Синтез и исследование механических свойств полиэлектролитных феррогелей на основе частиц феррита стронция // Материаловедение. – 2019, V. 11, P. 19-24. 0.51 п.л./0.26 п.л.
7. Safronov A.P., **Mikhnevich E.A.** Magnetostriction in ferrogels based on physical and chemical networking with embedded strontium hexaferrite particles // Journal of Physics: Conference Series. – 2019, V. 1389, № 1, 012057. 0.44 п.л./0.22 п.л. (Scopus)
8. **Mikhnevich E.A.**, Chebotkova P.D., Safronov A.P., Kurlyandskaya G.V. Influence of uniform magnetic field on elastic modulus in polyacrylamide ferrogels with embedded nickel nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. – 2019, V. 1389, № 1, 012059. 0.54 п.л./0.16 п.л. (Scopus, Web of Science)
9. **Mikhnevich E.A.**, Chebotkova P.D., Safronov A.P. Synthesis and study of mechanical properties of polyelectrolyte ferrogels based on strontium ferrite particles // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020, V. 11, № 4, P. 855-860. 0.53 п.л./0.18 п.л. (Scopus)
10. **Mikhnevich E.A.**, Safronov A.P., Beketov I.V., Medvedev A.I. Carbon coated nickel nanoparticles in polyacrylamide ferrogels: Interaction with polymeric network and impact on swelling // Chimica Techno Acta. – 2020, V. 7, № 3, P. 116-127. 0.79 п.л./0.2 п.л. (Scopus)
11. Safronov A.P., Zubarev A.Y., **Mikhnevich E.A.**, Rusinova E.V. A kinetic model for magnetostriction of a ferrogel with physical networking // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2021, V. 379, № 2205, 20200315. 1.07 п.л./0.27 п.л. (Scopus, Web of Science)
12. **Михневич Е.А.**, Сафронов А. П. Синтез и свойства полиакриламидных феррогелей, наполненных магнитными наночастицами гексаферрита стронция // Перспективные материалы. – 2022. №. 1. С. 49 – 59. 1.04 п.л./0.52 п.л.

Другие публикации:

Опубликовано 27 тезисов докладов международных и всероссийских конференций и 1 статья.