

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**имени М.В. Ломоносова**

---

**Физический факультет**

**Кафедра магнетизма**

**Исследование свойств магнитных гидрогелей и полимерных  
конструкционных материалов**

**Дипломная работа  
студента 6 курса  
кафедры магнетизма  
*Е.Ю. Коврижных***

**Научный руководитель:  
кандидат физ.-мат. наук  
ст. научный сотрудник  
*Л.В. Никитин***

**Допущен к защите \_\_\_\_\_ 2014 г.  
Зав. кафедры магнетизма  
Профессор**

*Н.С.Перов*

---

Москва, 2014.

## Оглавление

	<b>Введение.....</b>	<b>3</b>
<b>1.</b>	<b>Литературный обзор.....</b>	<b>5</b>
	1.1 Изготовление магнитных гидрогелей.....	5
	1.2 Свойства магнитных гидрогелей.....	7
	1.3 Применение магнитных гидрогелей в медицине.....	11
<b>2.</b>	<b>Экспериментальная часть.....</b>	<b>15</b>
	2.1 Изготовление образцов магнитных гидрогелей.....	15
	2.2 Методики измерений.....	17
<b>3.</b>	<b>Полученные результаты и их обсуждение.....</b>	<b>19</b>
	3.1 Магнитные измерения.....	19
	3.2 Исследование набухания гидрогелей.....	21
	3.3 Исследование высыхания гидрогелей.....	23
	3.4 Исследование эффекта высвобождения жидкости.....	26
<b>4.</b>	<b>Основные результаты и выводы.....</b>	<b>31</b>
	<b>Список литературы.....</b>	<b>32</b>

## Введение.

Гели - структурированные системы, состоящие из высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. Наличие объемного полимерного каркаса придает гелям механические свойства твёрдых тел (способность сохранять форму, отсутствие текучести и способность к деформации).

Гели состоят из двух и более компонентов, один из которых образует непрерывную трёхмерную макромолекулярную сетку, играющую роль каркаса, пустоты в которой заполнены низкомолекулярным растворителем - дисперсионной средой.

Вещества, имеющие возможность образовывать макромолекулярную структуру гелей, называются гелеобразователями. К ним относятся как неорганические (диоксид кремния, оксид алюминия), так и органические вещества и их смеси (поливиниловый спирт, полиакриламид, желатин, агар-агар, пектиновые вещества и т.д.). В качестве низкомолекулярной дисперсионной среды - наполнителя геля - выступают вода, спирты и многие другие жидкости. Гели с водной дисперсионной средой называются гидрогелями, со спиртовой - алкогелями, с углеводородной - органогелями.

С помощью различных третьих сред, наполняющих полимерную матрицу, можно добиться существенного изменения свойств гелей, их реакций на изменение внешних факторов, таких как температура, кислотность среды, давление, магнитное поле.

Области применения гелей в целом чрезвычайно разнообразны: от различных демпферов и датчиков до медицинского применения в качестве носителя лекарства. В последнем случае предметом изучения медицины являются синтетические вещества и материалы, предназначенные для контакта с тканями живого организма и обеспечивающие терапевтический результат, качественно отличный от случая использования других, традиционно применявшихся в прошлом, веществ и материалов. Полимерные гели в полном объеме соответствуют этим требованиям. Интерес к химии подобных полимеров вызван потребностью в них множества областей медицины и фармакологии. Обычные лекарства не могут пребывать в организме в течение длительного периода времени; они быстро перерабатываются и выводятся организмом. Соответственно, для достижения желаемого эффекта прибегают к многократному приему лекарственного средства, в результате чего концентрация его в организме постоянно изменяется - от большой сразу после приема до малой перед повторным приемом. Различные лекарственные формы, такие как таблетки, растворы, мази, капсулы не обеспечивают равномерного поступления лекарства в кровоток и практически не имеют локального воздействия на предназначенный лечению орган, а разносятся относительно равномерно по всему организму. Не попадая конкретно на нужный

орган, зачастую лекарственные препараты могут быть вредны другим частям и тканям организма. Для этих целей в 70-е годы началась разработка необходимых носителей. Лекарственные полимеры идеально подходят для обеспечения благоприятных и равномерных условий для действия лекарства. Сами гели не оказывают негативного воздействия на ткани организма. Они также не имеют химических связей с большинством необходимых лекарств, соответственно не препятствуют их равномерному высвобождению.

Для ускоренного, или, наоборот, замедленного высвобождения лекарства, стало необходимым изучение всевозможных структур, наполняющих полимерную матрицу с целью осуществления обратной связи. Ферромагнитные частицы, помещенные в полимерную матрицу, обеспечивают достаточную обратную связь для контроля над процессами высвобождения. Полимерная матрица практически не изменяет своей структуры, а включенные в нее ферромагнитные частицы дают возможность управлять размерами и формой образца с помощью магнитного поля, тем самым напрямую влияя на процессы поглощения и высвобождения лекарственных веществ.

В данной работе исследуются различные процессы набухания, высыхания и высвобождения воды для полиакриламидного и агарозного гелей, содержащих различные концентрации частиц магнетита.

## 1. Литературный обзор.

### 1.1 Изготовление магнитных гидрогелей.

Приготовление магнитных гидрогелей на различной основе может происходить несколькими способами. При первом способе частицы смешиваются с раствором полимера до начала процесса сшивания. Этот способ имеет ряд недостатков, самый существенный из которых заключается в том, что частицы, имея плотность большую, чем плотность раствора, оседают. Вследствие этого необходимо постоянно диспергировать раствор до конца процесса приготовления. Второй способ заключается в том, что частицы добавляются в полимер сразу после начала процесса сшивания. Этот подход не дает частицам осесть, что приводит к образованию более однородного геля, чем в первом случае. Также можно поместить уже готовый гидрогель в раствор магнитных частиц. В этом случае поверхностный слой гидрогеля пропитается частицами. Этот способ хорошо подходит для образцов маленькой толщины, в то время как более массивные образцы геля не будут достаточно однородными.

Изготовление полиакриламидных магнитных гидрогелей является достаточно трудоемким процессом. Основным процессом - сополимеризация акриламида (основной полимер) и N,N'-метиленабисакриламида (сшивающий агент) в водной дисперсии магнетита (смешанный оксид железа (II) и (III) – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) в присутствии различных инициаторов полимеризации. Приготовление однородных полиакриламидных гелей описано в работе [1]. Изготовление гелей проводилось сополимеризацией акриламида, N,N'-диметилакриламида и N-изопропилакриламида с N,N'-метиленабисакриламидом. Таким образом, авторы создали гидрогель высокой степени однородности. В работе [2] для образования магнитных полиакриламидных гидрогелей готовый образец пропитывался магнитной жидкостью.

Хотя микроскопические частицы магнетита сами обладают тенденцией к образованию кластеров и цепочек, при отсутствии внешнего магнитного поля данные свойства слишком слабо выражены. Поэтому, для приготовления неоднородного геля с анизотропными магнитными свойствами при процессе полимеризации гель помещают во внешнее магнитное поле. В работе [3] была проведена полимеризация гидрогеля с 10% массового содержания магнетита при помощи перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Было произведено смешивание магнитной жидкости и раствора акриламида в соотношении 1:1. В результате полимеризации во внешнем магнитном поле был получен магнитный гидрогель с упорядоченными цепочками частиц. Использование различных инициаторов полимеризации позволяет добиться

требуемой скорости полимеризации и конечных свойств образца. В качестве инициатора могут выступать не только пероксид водорода, но и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин(ТМЭД), а также ПСА(персульфат аммония)[4]. Изменение концентраций данных инициаторов также позволяет изменять свойства получаемых образцов.

Для приготовления агарозных гидрогелей порошок агарозы растворяют в воде и при добавлении магнитных частиц доводят до кипения. Также частицы можно добавить при остывании раствора, когда процесс полимеризации уже начался. В работе [5] изучаются различные способы приготовления агарозного гидрогеля, включающего парамагнитные частицы диаметром 3,5 микромметра 20% массовой концентрации. Нужно заметить, что во многих работах было замечено значительное ухудшение структуры геля при концентрациях магнитных частиц, превышающих 25-30% массовой доли. В данных случаях гели, как агарозные, так и полиакриламидные, становятся достаточно хрупкими и не подходят для проведения качественных экспериментов. Поэтому оптимальная концентрация магнитных частиц, при которой магнитные свойства выражены достаточно сильно, а гель сохраняет свою целостность, составляет 10-20%.

## 1.2 Свойства магнитных гидрогелей.

Механические свойства гидрогелей и их изменение в магнитном поле обуславливается характером взаимодействия магнитных частиц и полимерной матрицы. Частицы прочно связаны с полимерными цепями матрицы, и при приложении внешнего магнитного поля гель деформируется. Изучим данный процесс подробнее. Рассмотрим однодоменные магнитные частицы (к примеру частицы железа принимают однодоменное состояние при размере меньше 20 нм). Однодоменные магнитные частицы обладают магнитными моментами, в идеальном варианте, направленными хаотично, остаточная намагниченность образца отсутствует. При приложении внешнего магнитного поля частицы начинают поворачиваться по направлению поля, вследствие чего образец приобретает объемную намагниченность  $M = M_s \langle \cos\Theta \rangle$ , где  $\Theta$  - угол между направлением магнитного поля и магнитного момента частицы, а  $\langle \cos\Theta \rangle$  - средний по всем частицам. Вследствие этого все частицы стремятся выстроить магнитные моменты по полю, и при увеличении напряженности внешнего магнитного поля образец стремится достигнуть намагниченности насыщения. Нужно заметить, что при отключении магнитного поля частицы, в зависимости от их характеристик и окружающих условий, могут вернуться в исходное состояние двумя способами: магнитный момент может вернуться в исходное состояние вместе с поворотом самой частицы, либо магнитный момент может повернуться внутри частицы независимо от нее (релаксация Нееля). Однако, при приготовлении геля, частицы не ведут себя как набор независимых магнитных моментов, а взаимодействуют, образуя кластеры и цепочки. Процесс образования данных структур подробно рассмотрен в работе [6]. В данной работе были рассмотрены механизмы взаимодействия нескольких одинаковых частиц магнетита с диаметром 10 нм. Было показано, что для четырех частиц существует несколько вариантов структурирования. Возможны конфигурации вида двух пар, цепочки из четырех частиц, цепочки из трех частиц и одной отдельной, а также кластер из четырех частиц, показанные на рис. 1

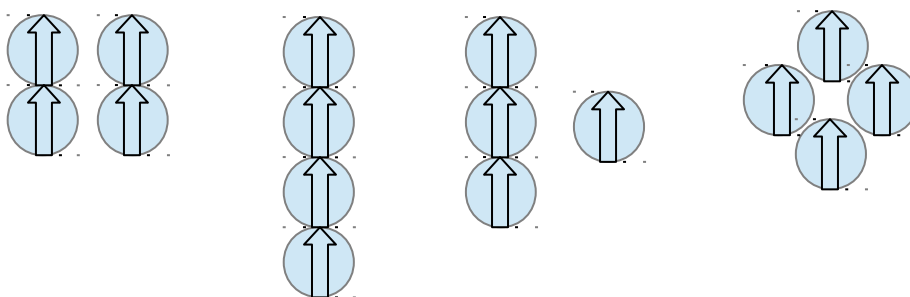


Рис.1 Варианты структурирования четырех однодоменных магнитных частиц.

Подобные структуры образуются в магнитном гидрогеле даже при отсутствии внешнего магнитного поля, однако влияние таких кластеров и цепочек на свойства образца несущественно. Приложение внешнего магнитного поля при изготовлении геля повышает вероятность образования таких структур, которые, в свою очередь, будут достигать намного больших размеров, чем кластеры магнитных частиц в гидрогеле, приготовленном без влияния внешнего поля.

Магнитные гели по свойствам сходны с магнитоэластиками. Как и магнитоэластики, они представляют собой полимерную матрицу с включенными в нее магнитными частицами. Структуры магнитных частиц, образовавшиеся в магнитоэластике (полимерной матрице) были изучены в работе [7]. Образцы магнитоэластика изменяют свой размер и упругие свойства при приложении магнитного поля. После отключения поля магнитоэластик возвращается к исходной форме и размеру. Чтобы объяснить этот эффект, было произведено моделирование движения магнитных частиц в полимерной матрице (в компьютерной модели полимерная матрица была представлена в виде упругих стержней, соединяющих частицы) под действием внешнего магнитного поля. Результаты показали, что при приложении магнитного поля частицы начинают образовывать цепи, а цепи отталкиваться друг от друга.

Способность впитывать воду и другие жидкости является ключевым свойством гидрогелей. Они способны поглощать и удерживать количества жидкости, на 3-4 порядка больше массы полимера, образующего матрицу. Поэтому они зачастую используются в качестве адсорбентов физиологических и других жидкостей. В зависимости от вида геля полное набухание до насыщения варьируется от часа до нескольких дней. В работе [8] изучаются эффекты равновесного набухания слабосшитых полимерных гидрогелей в водно-солевых средах. Основные результаты показывают, что динамика набухания может контролироваться степенью сшивания полимерных цепей, концентрацией солей в жидкости, температурой растворителя и другими внешними факторами. Сильносшитые гели, такие как гели на основе полистирола, поливинилацетата или силикагеля намного тверже слабосшитых, они практически не набухают в жидкостях и не представляют практического интереса в данной области.

Изучение процессов набухания в полиэтиленгликолевых гелях было проведено в работе [9]. Образцы помещались в воду при комнатной температуре на 3 дня для достижения полного набухания. Периодически измерялась масса образцов. На основе измерений были вычислены характеристики полимерной сетки, такие как средняя масса и длина цепи



полимера между узлами, а также количество самих узлов полимерной матрицы.

В работе [10] был проведен комплексный анализ свойств полиакриламидных гелей в зависимости от содержания полимера в водном растворе и концентрации N, N'-метилден-бис-акриламида(БИС) в смеси с акриламидом. Было установлено, что при начальной массовой концентрации акриламида меньше 2% массы раствора устойчивый гель не образовывался вне зависимости от добавления БИС-акриламида.

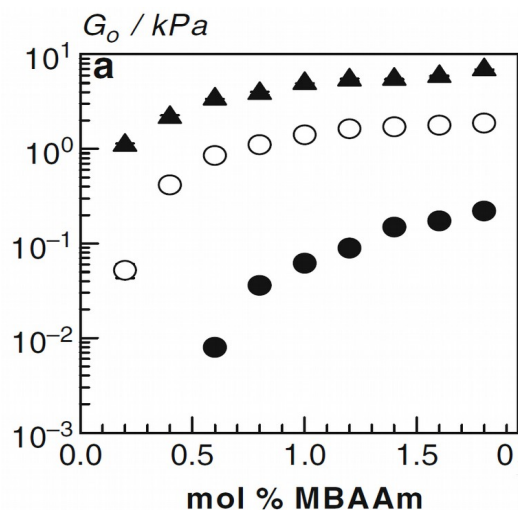
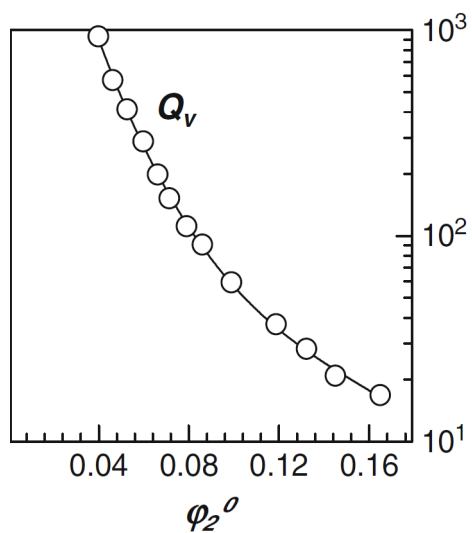


Рис.2 Зависимость модуля упругости от концентрации БИС - акриламида для образцов с различным содержанием акриламида. Черными кругами обозначены измерения для гелей, концентрация акриламида в которых составляла 3%, белыми кругами- 5%, и черными треугольниками- 7%.

На рисунке 2 по оси абсцисс указана концентрация БИС-акриламида, по оси ординат- величина модуля упругости образца. Для гелей, содержащих больше 3% акриламида, добавление 1,5% БИС - акриламида приводило к увеличению модуля упругости образца практически до максимально возможного значения. Дальнейшее увеличение концентрации БИС - акриламида в начальном растворе незначительно влияло на упругость образцов.

Так как увеличение концентрации БИС - акриламида пропорционально увеличивает долю сшитого полимера (отношение количества звеньев полимерной цепи, связанных с другими цепями к общему количеству звеньев) в образце, это должно отражаться на процессе набухания образца. Увеличение доли сшитого полимера уменьшает размер капилляров, по которым жидкость может наполнять образец гидрогеля или выходить из него. Зависимость отношения впитываемой жидкости к массе твердого вещества полимера от доли сшитого полимера показана на рисунке 3.



*Рис.3 Зависимость отношения впитываемой жидкости к массе твердого вещества полимера от доли сшитого полимера*

Из данной зависимости видно, что при достижении доли сшитого полимера в образце 15% гель способен впитать воду массой в 10 раз превышающую массу сухого полимера, в то время как при наличии 3% он может впитать  $10^3$  массы сухого полимера.

### 1.3 Применение магнитных гидрогелей в медицине.

Область применения гидрогелей довольно широка, однако основным направлением развития гидрогелей является медицина. Гидрогели активно используются в качестве протезов, к примеру, в работе [11] показывается эффективность использования в качестве эндопротеза геля, который включает акриламид, сшитый метилен-бис-акриламидом, в котором они соединены в молярном отношении от 150:1 до 1000:1. В качестве эндопротезов применяются натуральные и синтетические полимеры, к примеру, коллаген, соя, глицерин, силикон, поливинилпирролидон и гиалуроновую кислоту. С помощью веществ, применяемых в качестве эндопротезов, обычно пытаются имитировать мягкие ткани естественного происхождения, и эти вещества не должны представлять опасности для здоровья пациента. В работе представлены примеры использования полиакриламидных гидрогелей в качестве инъекции или имплантата. Гель является полностью совместимым с организмом человека. Он не является аллергеном и нетоксичен. Возможность его использования в качестве эндопротеза обусловлена тем, что он устойчив к ферментативному и микробиологическому расщеплению. Полиакриламидный гель применим в качестве протеза для увеличения или замены хряща в полости сустава. Это является возможным, так как он не образует гранулы, весьма устойчив к механическим нагрузкам и не разрушается под их воздействием.

Следующая область применения гидрогелей - использование их в качестве нанореакторов для создания наночастиц медицинской направленности [12]. Например, синтез частиц благородных металлов осуществляли посредством набухания полимерной матрицы в водных растворах соответствующих неорганических солей с последующим их восстановлением. Таким способом можно получить частицы серебра размером от 2.5 нм в полиакриламидных гелях до 7 нм в современных композитных гидрогелях, для которых характерно содержание пор большего размера. Формирование частиц других материалов, например, магнетита осуществлялось посредством набухания образцов гелей в растворе солей Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> с последующей обработкой 20%-м раствором NaOH. Подобные образцы магнитных гидрогелей можно применять в качестве магнитоуправляемых носителей лекарств с контролируемым или пролонгированным высвобождением жидкостей.

Проблема доставки лекарственных препаратов в определенные точки человеческого тела в наше время очень актуальна. И даже доставка лекарств в желудок сопряжена с определенными трудностями - лекарства довольно быстро выводятся в кишечник, и время их

пребывания в желудке является недостаточным для достижения желаемого терапевтического эффекта. В работе [13] исследуется возможность использования различных способов увеличения времени пребывания лекарства в желудке, таких как внутрижелудочные флотационные системы, помогающие лекарству плавать на поверхности желудочной жидкости, системы высокой плотности, погружающие лекарство на дно желудка, и системы, прикрепляющиеся к слизистой оболочке. Особым интересом обладают магнитные системы. Они представляют собой таблетки или капсулы с добавлением магнитных частиц. При приложении магнитного поля в области желудка система притягивается к источнику поля, тем самым оставаясь в желудке в течение желаемого количества времени.

Осуществлять контроль над процессом высвобождения лекарств из полимерной матрицы можно множеством способов. В зависимости от требуемого результата, например, пролонгированного действия или быстрого высвобождения в желаемой точке тела, применяются различные гели и способы высвобождения. Пример пролонгированного высвобождения рассмотрен в работе [14]. В исследовании использовались образцы пленок на основе акриламида с 2-акриламид-2-метилпропансульфокислотой (АМПС), а также с ее натриевой солью (Na-АМПС), приготовленные методом радикальной полимеризации в присутствии N,N'-метилен-бис-акриламида. В качестве соединений, предназначенных для высвобождения, использовали натриевую соль ампициллина и биглюконат хлоргексидина. Гидрогель высушивался, затем на двое суток помещался в лекарство. Наибольший объем лекарства впитал образец на основе акриламида с АМПС. Набухший гель помещали в дистиллированную воду объемом 0.5 л.

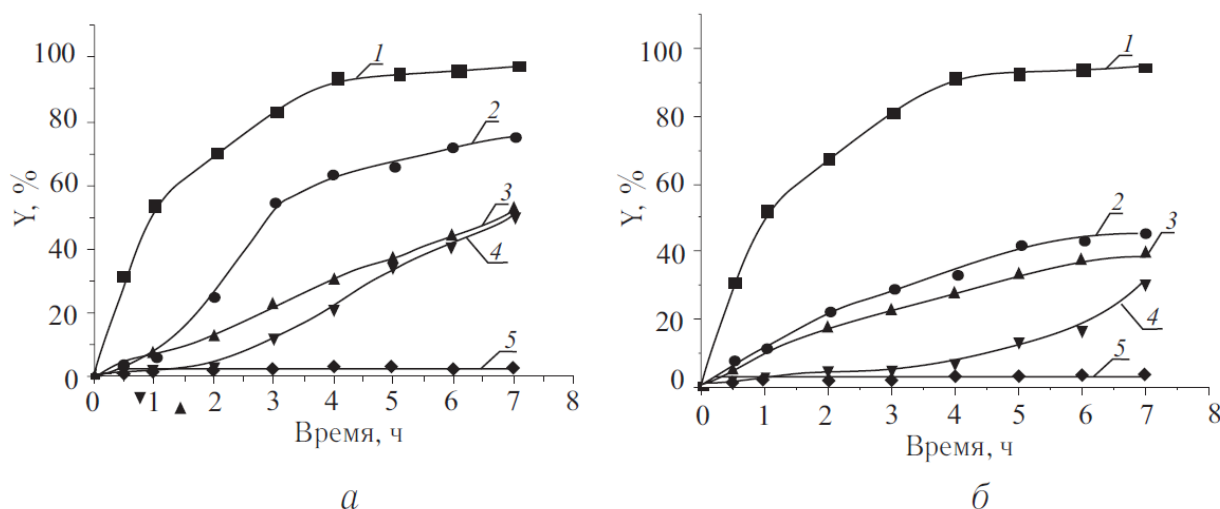


Рис.4 Зависимость доли высвободившегося раствора натриевой соли ампициллина от

времени

На рисунке 4 показана зависимость доли высвободившегося раствора с натриевой солью ампициллина от времени для образца полиакриламида с АМПС(а) и образца полиакриламида с Na-АМПС(б). Результаты эксперимента показали, что за 7 часов из образца полиакриламида, содержащего 75% АМПС в сухой смеси полимеров, высвободилось 70% лекарственного вещества, из образца на основе Na-АМПС- 40%. Соответствующая зависимость показана на каждом из графиков под номером 2. Процесс высвобождения другого лекарственного средства, биглюконата хлоргексидина, показан на рисунке 5.

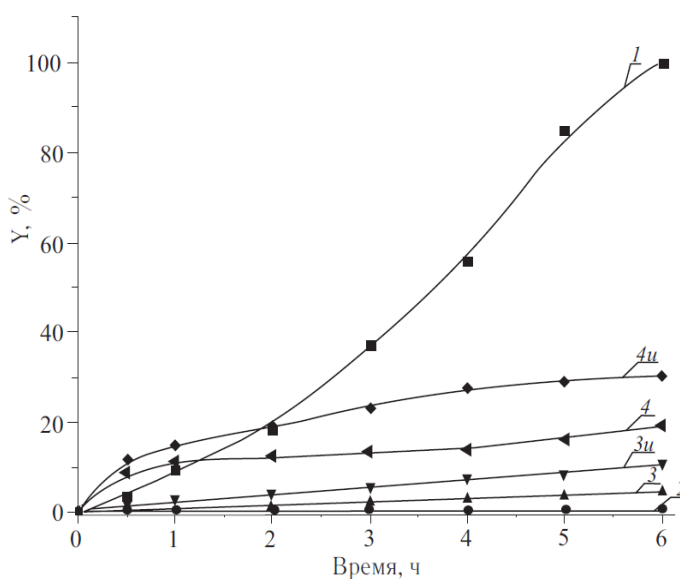


Рис.5 Зависимость доли высвободившегося раствора биглюконата хлоргексидина от времени.

Зависимость 4и на рис.5 показывает зависимость доли высвободившегося раствора лекарства от времени для образцов, использовавшихся в предыдущем эксперименте. Видно, что максимальная доля высвободившегося раствора лекарства составляет 25%. Это означает, что свойства высвобождения зависят не только от конфигурации геля, но и от типа лекарственного средства.

Также было замечено, что степень концентрации раствора с лекарственным средством практически не влияет на скорость и величину высвобождения лекарства из геля.

Гидрогели, реагирующие на различные внешние факторы, могут использоваться для высвобождения лекарства в необходимое время и требуемой точке тела. В частности, в работе [15] описаны гидрогели, реагирующие на температуру и кислотность среды.

Термочувствительные гели можно разделить на два типа - гели, которые впитывают жидкость при понижении температуры, а при превышении некоторого критического значения разрушаются, и гели, которые обладают прямо противоположными свойствами. Таким образом, одни гели способны высвободить лекарственное средство в части тела с повышенной температурой, другие - с пониженной. Критические температуры высвобождения могут меняться в зависимости от состава гидрогеля, а также концентраций полимеров, использовавшихся при приготовлении. Также в работе были изучены гидрогели, чувствительные к кислотности среды.

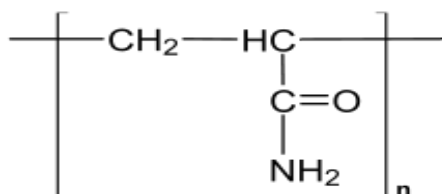
Существуют и другие способы высвобождения жидкостей из гидрогелей. В настоящей работе изучено набухание, высыхание и высвобождение воды из агарозных и полиакриламидных гидрогелей, наполненных частицами магнетита. Была исследована зависимость данных свойств гелей от внешнего магнитного поля.

## 2. Экспериментальная часть.

### 2.1 Изготовление образцов магнитных гидрогелей.

Магнитный полиакриламидный гидрогель был приготовлен сополимеризацией акриламида с N,N'-метилен-бис-акриламидом (БИС) в воде с последующим добавлением магнитных частиц. В воду насыпалось 10% массовой концентрации смеси порошков акриламида с БИС - акриламидом в соотношении 19:1. после полного растворения, после чего засыпались магнитные частицы железа среднего диаметра 300 Å. Затем проводили диспергацию частиц до получения однородной суспензии. На завершающей стадии приготовления гидрогеля для начала процесса полимеризации геля в раствор добавлялся инициатор персульфат аммония (ПСА). Массовая концентрация ПСА в растворе составляла 0,5%

Химическая формула полиакриламида:  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)]_n$



Сразу после добавления ПСА в раствор снова производилась диспергация в течение 10-15 секунд, после этого процесс полимеризации завершался, и в результате получался однородный полиакриламидный гидрогель со взвешенными частицами железа.

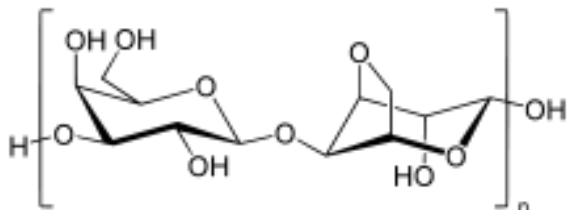
Полученные образцы:

1. полиакриламид 10%, Fe 300 Å 10%, 80% вода.
2. полиакриламид 10%, Fe 300 Å 15%, 75% вода.
3. полиакриламид 10%, Fe 300 Å 20%, 70% вода.

Все образцы получали в виде цилиндров диаметром 2 см, и высотой примерно 2,5 см. Затем от цилиндров отрезали диски диаметром 2 см и толщиной 2 мм.

Второй исследуемый тип гидрогеля- агарозный. Агароза — это получаемый из агара линейный полисахарид. Обладает ярко выраженным свойством к формированию гелей. Точка плавления агарозы- 95 °С, температура образования геля — 45 °С.

Химическая формула агарозного геля:



Приготовление магнитного агарозного гидрогеля проводилось следующим образом: в воде растворяли 1.5% массовой концентрации порошка агарозы и магнитные частицы железа диаметром 300 нм и довели раствор до температуры 90-95 °С. Полученную суспензию наливали в форму и диспергировали до начала процесса полимеризации. Затем образец охлаждали под холодной водой, ускоряя процесс полимеризации, тем самым предотвращая выпадение частиц железа в осадок.

Полученные образцы:

1. 1,5% агароза, 10% Fe 300 Å, 88,5% вода.
2. 1,5% агароза, 15% Fe 300 Å, 83,5% вода.
3. 1,5% агароза, 20% Fe 300 Å, 78,5% вода.

Все образцы получали в виде цилиндров диаметром 2 см, и высотой примерно 2,5 см. Затем от цилиндров отрезали диски диаметром 2 см и толщиной 2 мм.



## 2.2 Методики измерений.

### Магнитные измерения.

Для измерения магнитных свойств магнитных гидрогелей в переменном внешнем магнитном поле использовался гистограф Brockhaus Messtechnik (рис. 6).



*Рис. 6 Гистограф*

При измерениях на данном гистографе наиболее точными являются измерения цилиндрических образцов. Соответственно, так как исследуемые образцы имеют форму цилиндра, полученные результаты достоверно отображают магнитные свойства магнитных гидрогелей.

## Измерение набухания, высыхания и высвобождения жидкости.

Измерение зависимости набухания магнитных гидрогелей полиакриламида и агарозы проводилось следующим образом: контейнер с водой и исследуемым образцом помещался между катушками электромагнита и подвергался воздействию магнитного поля (Рис. 7). Напряженность магнитного поля измерялась датчиком Холла. Для взвешивания на электронных весах образец вынимался из контейнера и насухо вытирался. Погрешность измерения на электронных весах составляет 0,01 гр.

При измерениях высыхания гелей в различных полях образец погружался в поле и периодически взвешивался на электронных весах.

Для измерения зависимости высвобождения жидкости из образцов от времени они помещались в сухой контейнер, оборачивались впитывающей жидкость салфеткой. Эксперименты проводились в постоянном и переменном магнитном поле, которое создавалось путем переключения направления электрического тока в катушках каждые 10 секунд. Напряженность магнитного поля измерялась датчиком Холла. Итого, каждый эксперимент проводился в течение двух минут, затем образец взвешивался на электронных весах, оборачивался сухой салфеткой и эксперимент повторялся.

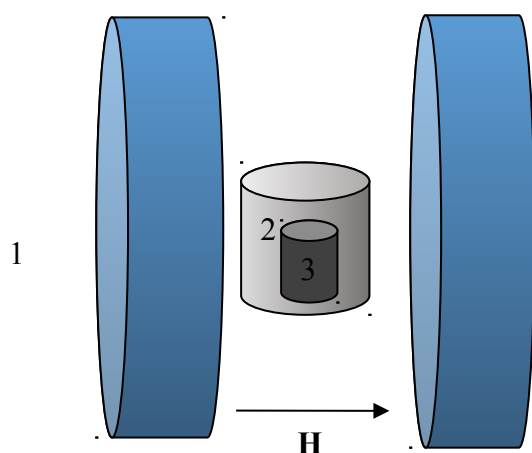


Рис.7 Схема установки. 1-катушки, 2-контейнер, 3-образец.

### 3. Полученные результаты и их обсуждение.

#### 3.1 Магнитные измерения.

Для полученных образцов агарозных и полиакриламидных гидрогелей были проведены магнитные измерения. В результате получены графики петель гистерезиса. На рисунках 8 и 9 показаны петли гистерезиса для массивных образцов полиакриламидных и агарозных гелей с различными массовыми концентрациями частиц железа.

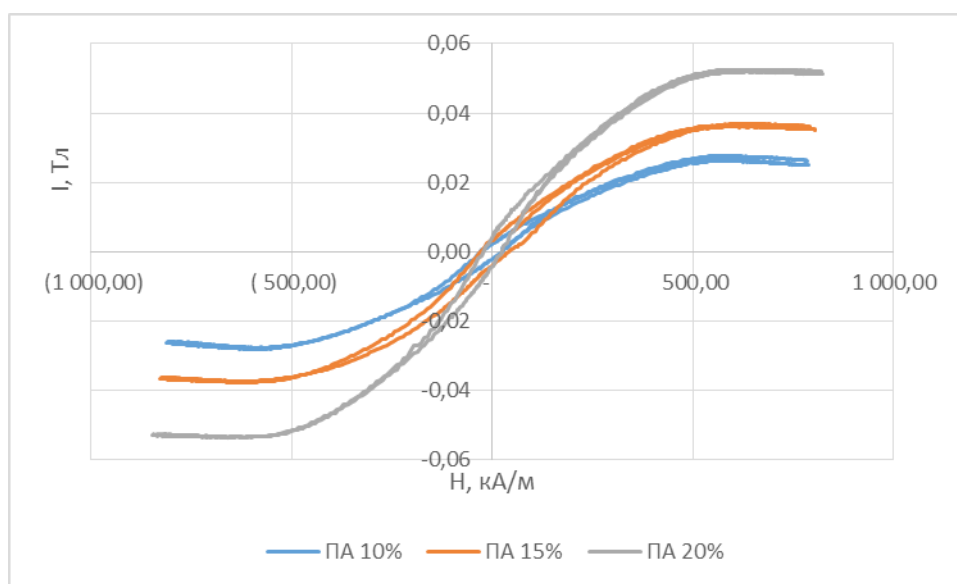
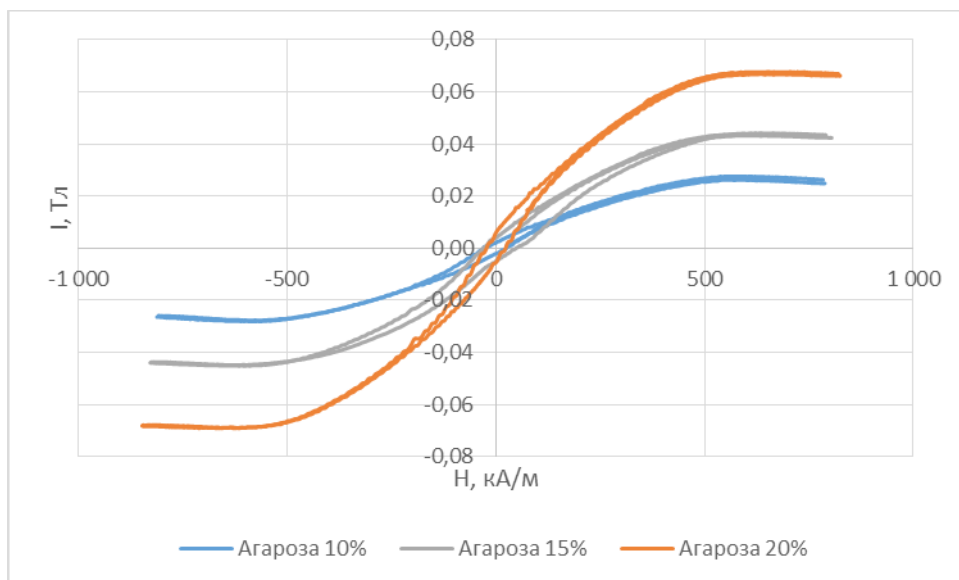


Рис.8 Петли гистерезиса для образцов полиакриламидного геля с концентрациями магнитных частиц 10%, 15% и 20%

Из графика 8 видно, что намагниченность насыщения и начальная магнитная восприимчивость образцов различны. Для образцов с 20% магнитных частиц эти величины больше, чем для 15% и 10% образцов. Это обуславливается тем, что суммарная намагниченность образца представляет из себя векторную сумму намагниченностей отдельных частиц железа. Соответственно, между величинами концентрации магнитных частиц и намагниченностью образца существует прямо пропорциональная зависимость.

Подобные образцы в своей дипломной работе изучал Харитонов А.С. [16] Полученные результаты подтверждают результаты измерения петли гистерезиса для полиакриламидного геля с 10% и 20% магнитных частиц.



*Рис.9 Петли гистерезиса для образцов агарозного геля с концентрациями магнитных частиц 10%, 15% и 20%*

На данном графике показаны пели гистерезиса для образцов агарозного геля. При сравнении графиков 8 и 9 видно, что при одинаковых концентрациях магнитных частиц, магнитные характеристики гелей с различными полимерными матрицами различаются. Это обусловлено характером взаимодействия полимерной матрицы с магнитными частицами.

### 3.1 Исследование набухания гидрогелей.

Был проведен ряд измерений динамики набухания для образцов полиакриламидного магнитного гидрогеля. Подобные измерения для образцов агарозного магнитного гидрогеля не проводились, так как агарозный гель не имеет способности восстанавливаться до начальных размеров после высыхания. На рисунках 10 и 11 показаны зависимости отношения массы воды в образце к массе твердого вещества в полиакриламидных (ПА) гелях с различным содержанием Fe в различных магнитных полях.

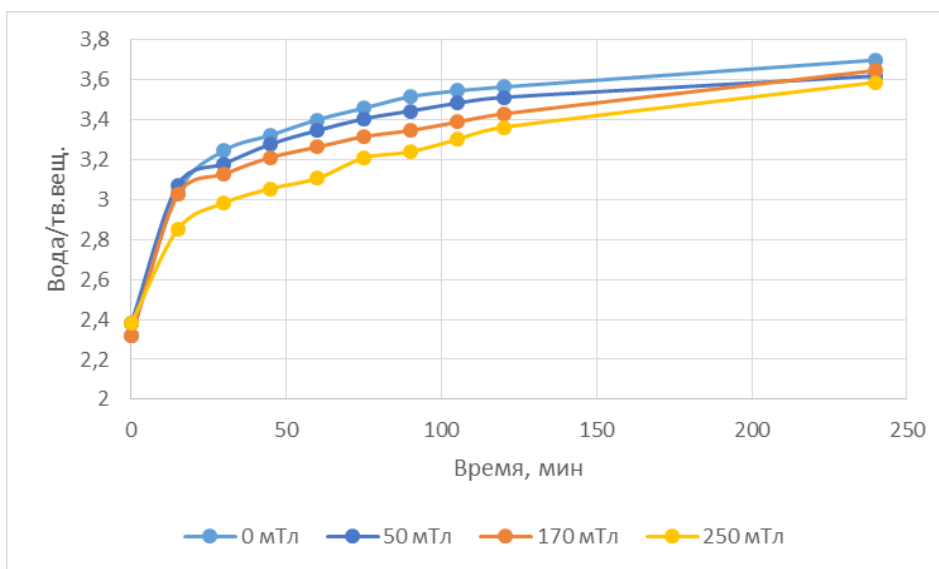


Рис. 10 Зависимость отношения массы воды в образце к массе твердого вещества в ПА с 10% Fe от времени при набухании.

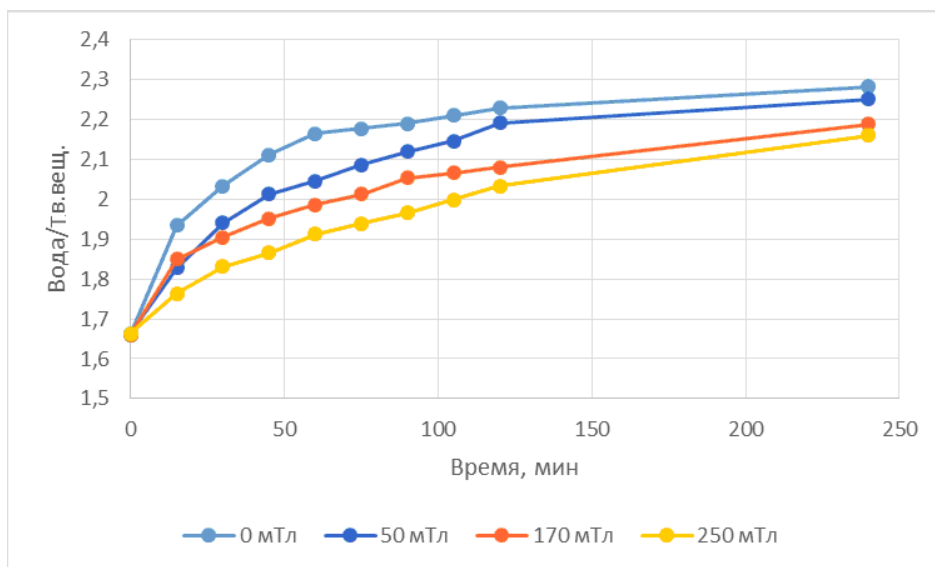


Рис. 11 Зависимость отношения массы воды в образце к массе твердого вещества в ПА с 20% Fe от времени при набухании.

На данных графиках видно, что при увеличении напряженности магнитного поля, образцы, как 10%, так и 20% начинают набухать медленнее, но через 4 часа практически полностью восстанавливают свое начальное состояние. Образцы с меньшим содержанием магнитных частиц имеют большие значения  $M_{\text{воды}}/M_{\text{тв.вещ.}}$ , так как у них изначально меньше масса твердого вещества. Магнитное поле оказало более существенный эффект на набухание образца, содержащего 20% магнитных частиц. Это обуславливается более сильным влиянием частиц на полимерную матрицу, чем у образца, содержащего 10% магнитных частиц.

### 3.2 Исследование высыхания гидрогелей

Проведены измерения по исследованию высыхания полиакриламидных и агарозных магнитных гидрогелей в постоянном магнитном поле. Показатели высвобождения измерялись на массивных цилиндрических образцах магнитных гидрогелей диаметром 2 см и толщиной примерно 2,5 см.

На рисунках 12 и 13 показаны зависимости доли содержащейся в образце жидкости от времени в постоянном магнитном поле напряженностью 85 мТл для полиакриламидных и агарозных магнитных гидрогелей, содержащих 10% и 20% магнитных частиц, а также для образцов полиакриламида и агарозы, содержащих 20% магнитных, не помещенных в магнитное поле.

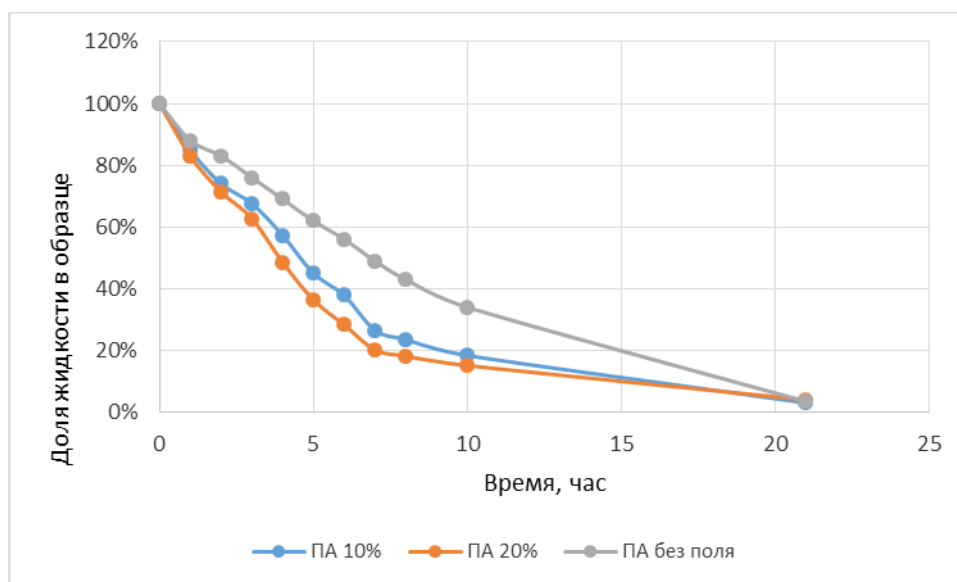
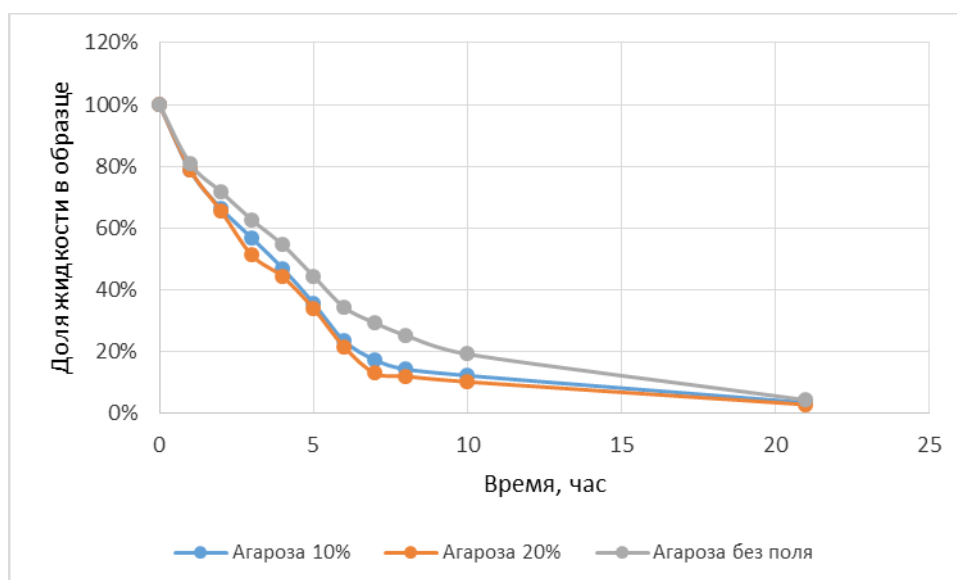


Рис.12 Зависимость доли оставшейся воды от времени в образце ПА с 10% и 20% концентрациями Fe при высыхании, а также образце ПА с 20% Fe, не помещенном в магнитное поле.

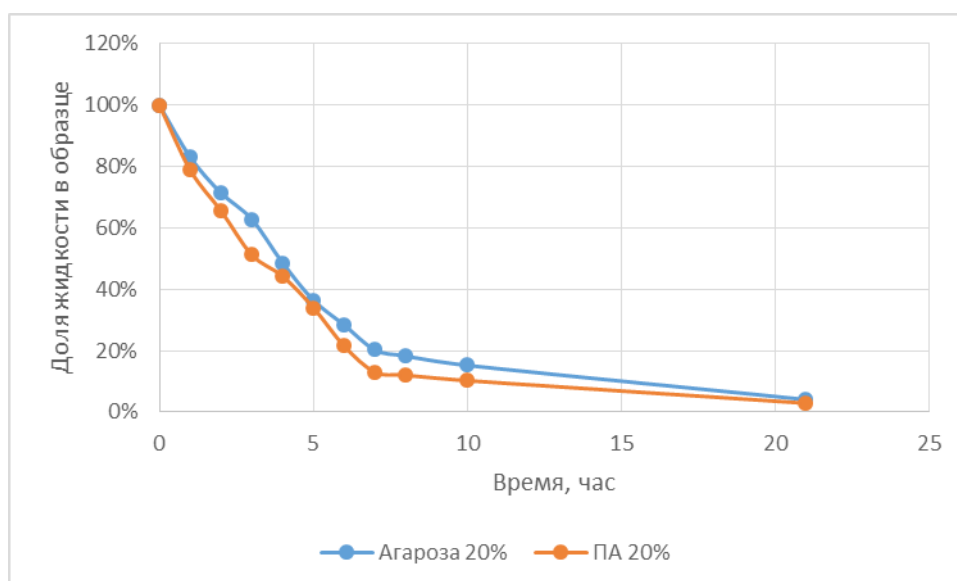
Из зависимости 12 можно увидеть, что при приложении магнитного поля образцы полиакриламидного геля высыхают быстрее, чем образец, не помещенный в магнитное поле. Данный эффект сильнее выражен для образца с содержанием частиц железа 20%, что связано с более сильным воздействием частиц на матрицу, вызывающим сужение капилляров, и, соответственно, ускоряющим высыхание образца.



*Рис.13 Зависимость доли оставшейся воды от времени в образце агарозы с 10% и 20% концентрациями Fe при высыхании, а также образце ПА с 20% Fe, не помещенном в магнитное поле.*

Рассмотрим высыхание образцов агарозы. В зависимости 13 наблюдается эффект, аналогичный высыханию полиакриламидных гелей. Образец, содержащий 20% магнитных частиц, высыхал быстрее образца, содержащего 10% частиц, а также образца, не помещенного в магнитное поле.

На рисунке 14 показано сравнение зависимостей высыхания от времени для полиакриламидного геля, содержащего 20% частиц железа, и агарозного геля, также содержащего 20% частиц.



*Рис.14 Зависимость доли оставшейся воды от времени в образце агарозы с 20% Fe и*



*образце ПА с 20% Fe при высыхании.*

Из полученных зависимостей видно, что образец агарозного геля высыхает быстрее полиакриламидного. Данный эффект показывает, что образцы агарозного магнитного гидрогеля интенсивнее выталкивают воду в процессе высыхания, чем ПА гели. Это связано с менее связанной структурой агарозного гидрогеля, а следовательно, более широкими капиллярами.

### 3.4 Исследование эффекта высвобождения жидкости

Проведен ряд измерений по исследованию эффекта высвобождения воды из полиакриламидных и агарозных магнитных гидрогелей в постоянном и переменном магнитном поле. Показатели высвобождения измерялись на тонких дисках магнитных гидрогелей диаметром 2 см и толщиной 2 мм.

На рисунках 15 и 16 показаны зависимости доли высвободившейся жидкости в постоянном магнитном поле напряженностью 200 мТл для полиакриламидных и агарозных магнитных гидрогелей, содержащих 10%, 15% и 20% магнитных частиц, а также для образцов полиакриламида и агарозы с 20% Fe, не помещенных в магнитное поле.

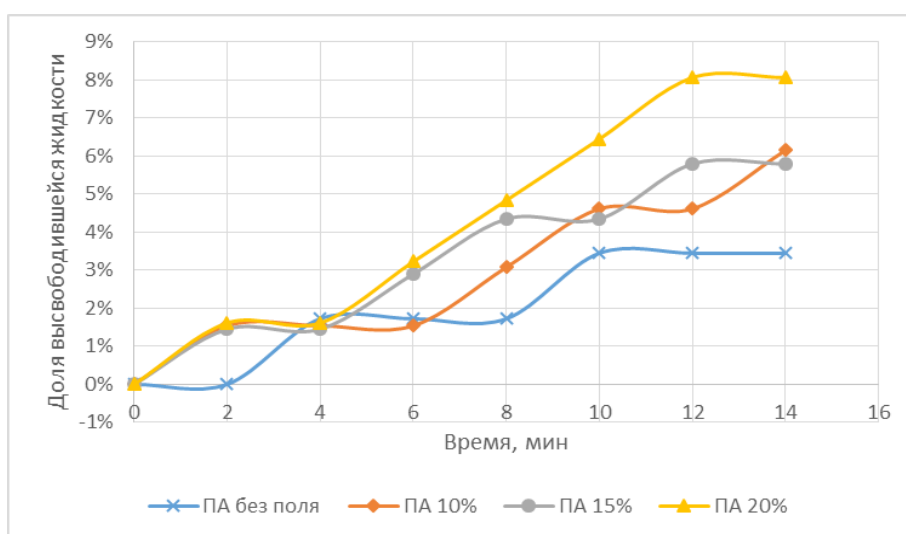


Рис. 15 Зависимость доли высвободившейся воды от времени для ПА гидрогелей с 10%, 15% и 20% концентрациями Fe в постоянном магнитном поле 200 мТл, а также ПА с 20% Fe, не помещенного в магнитное поле, от времени.

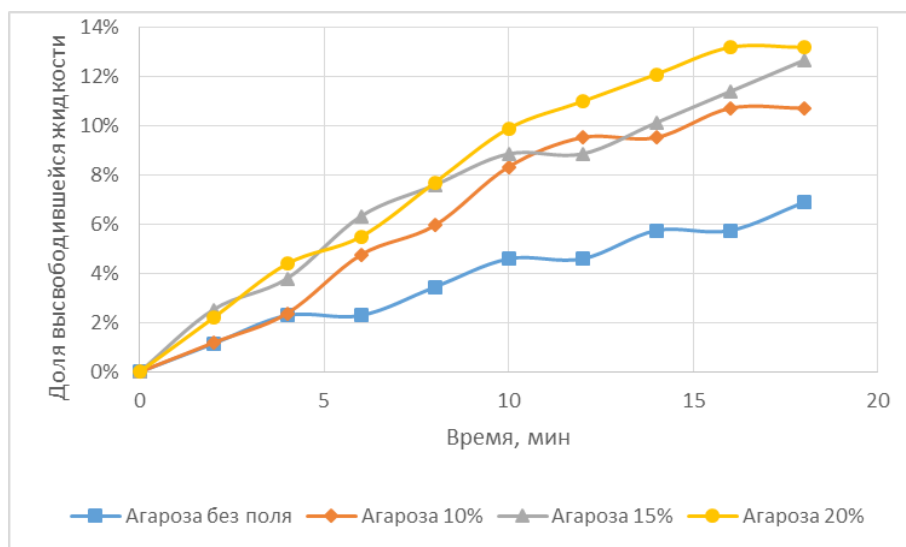


Рис. 16 Зависимость доли высвободившейся воды от времени для агарозных гидрогелей с 10%, 15% и 20% концентрациями Fe в постоянном магнитном поле 200 мТл, а также агарозного гидрогеля с 20% Fe, не помещенного в магнитное поле, от времени.

Видно, что в постоянном поле образец полиакриламида с 20% содержанием магнитных частиц активнее высвобождает воду, а максимальная доля высвобождения составила 8%. Из зависимостей образцов агарозы также видно, что образец с 20% содержанием магнитных частиц высвобождает воду интенсивнее, максимальная доля составляет 13%.

На рисунках 17 и 18 показаны зависимости доли высвободившейся жидкости в переменном магнитном поле напряженностью 200 мТл для полиакриламидных и агарозных магнитных гидрогелей, содержащих 10%, 15% и 20% магнитных частиц, а также для образцов полиакриламида и агарозы с 20% содержанием частиц железа, не помещенных в магнитное поле.

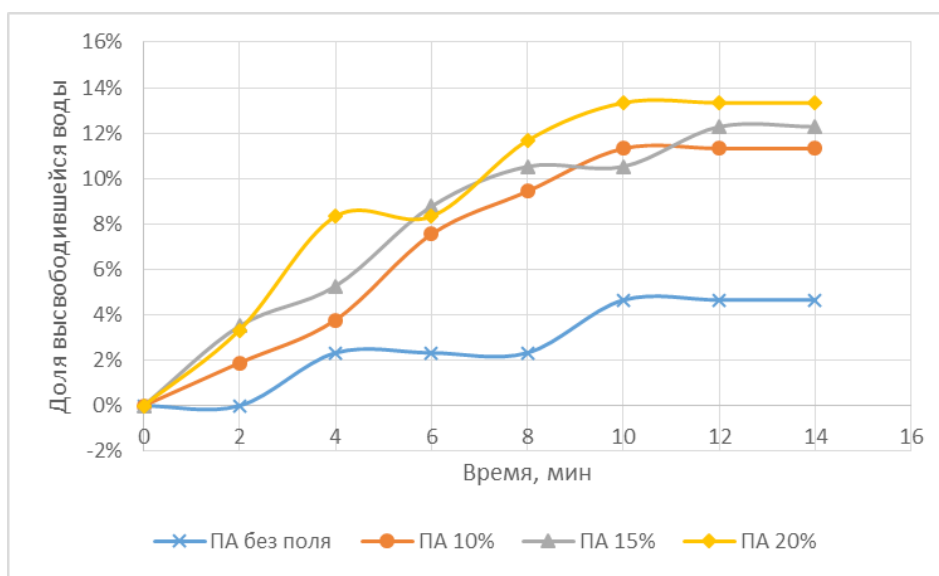


Рис. 17 Зависимость доли высвободившейся воды от времени для ПА гидрогелей с 10%, 15% и 20% концентрациями Fe в переменном магнитном поле с амплитудой 200 мТл, а также ПА с 20% содержанием Fe, не помещенного в магнитное поле, от времени.

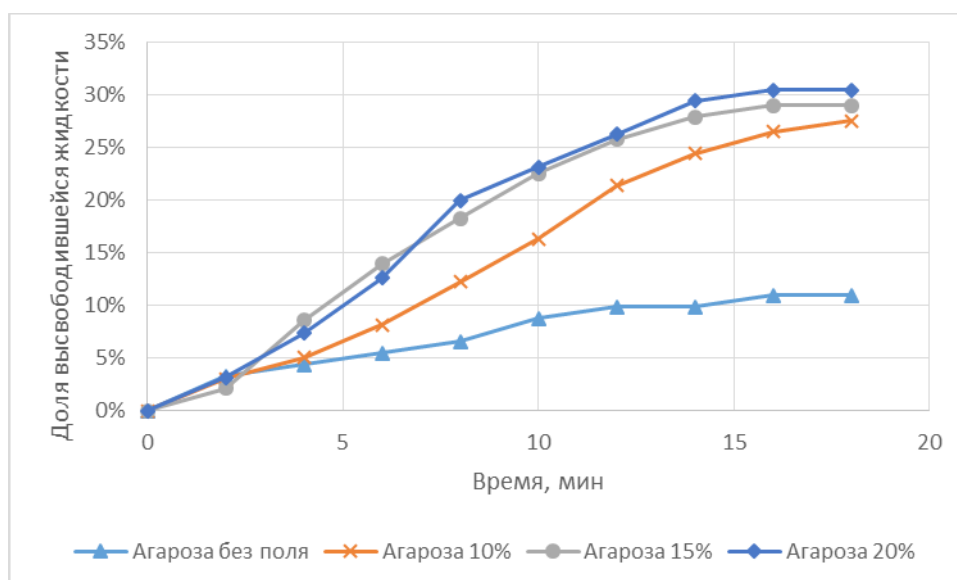


Рис. 18 Зависимость доли высвободившейся воды от времени для агарозных гидрогелей с 10%, 15% и 20% концентрациями Fe в переменном магнитном поле с амплитудой 200 мТл, а также агарозного гидрогеля с 20% содержанием Fe, не помещенного в магнитное поле, от времени.

Видно, что в переменном поле образец полиакриламида с 20% содержанием магнитных частиц активнее высвобождает воду, а максимальная доля высвобождения составила 13%. Из зависимостей образцов агарозы также видно, что образец с 20% содержанием магнитных частиц высвобождает воду интенсивнее, максимальная доля составляет 31%.

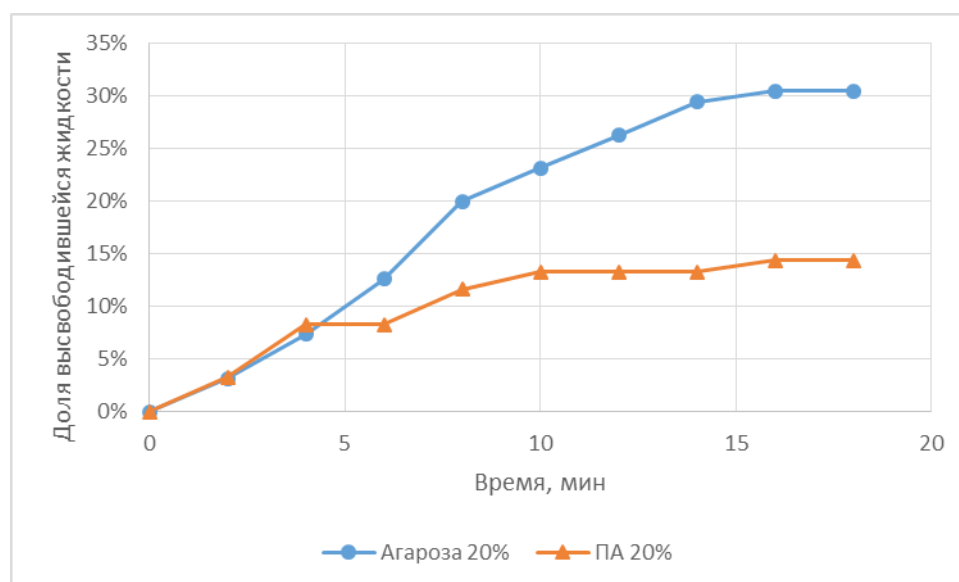
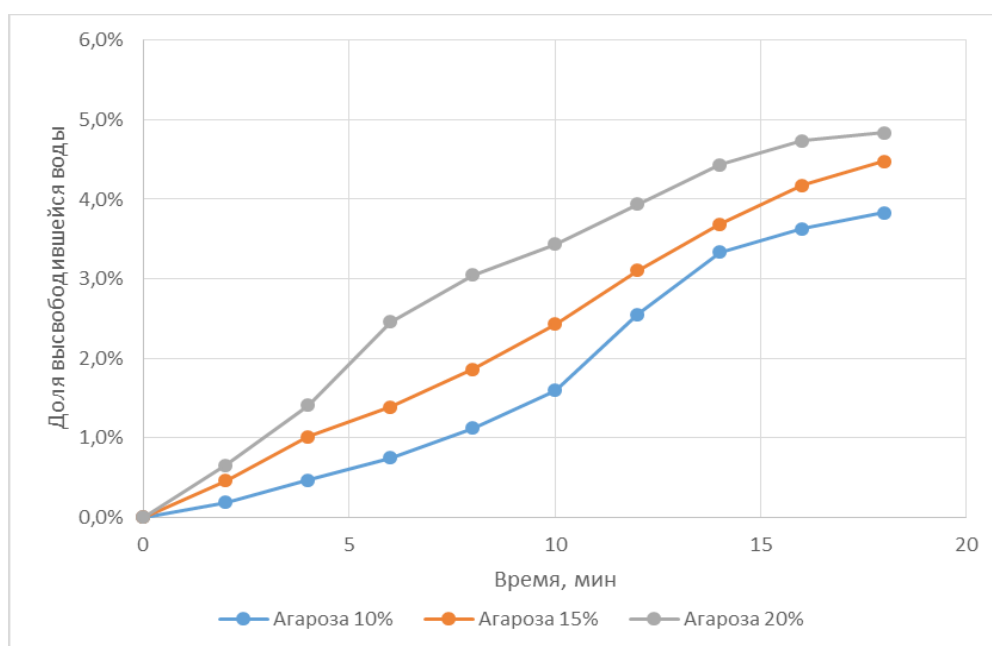


Рис. 19 Зависимость доли высвободившейся воды от времени для ПА гидрогеля с 20% концентрацией Fe и агарозного гидрогеля с 20% концентрацией Fe в переменном магнитном поле с амплитудой 200 мТл от времени.

Из рисунка 19 видно, что при одинаковых содержаниях магнитных частиц и других внешних факторах, агарозный гель намного интенсивнее полиакриламидного высвобождает жидкость на протяжении всего времени эксперимента, в то время как полиакриламидный гель выталкивает практически всю в итоге высвободившуюся воду воды всего за 8 минут. На рисунках 20 и 21 показаны зависимости величины высвобождения жидкости из образцов полиакриламида и агарозы диаметром 2 см, и высотой 2,5 см в переменном внешнем магнитном поле величиной 200 мТл.



*Рис.20 Зависимость доли высвободившейся воды от времени для агарозного гидрогеля с 10%, 15% и 20% концентрациями Fe в переменном магнитном поле с амплитудой 200 мТл (Массивный образец)*

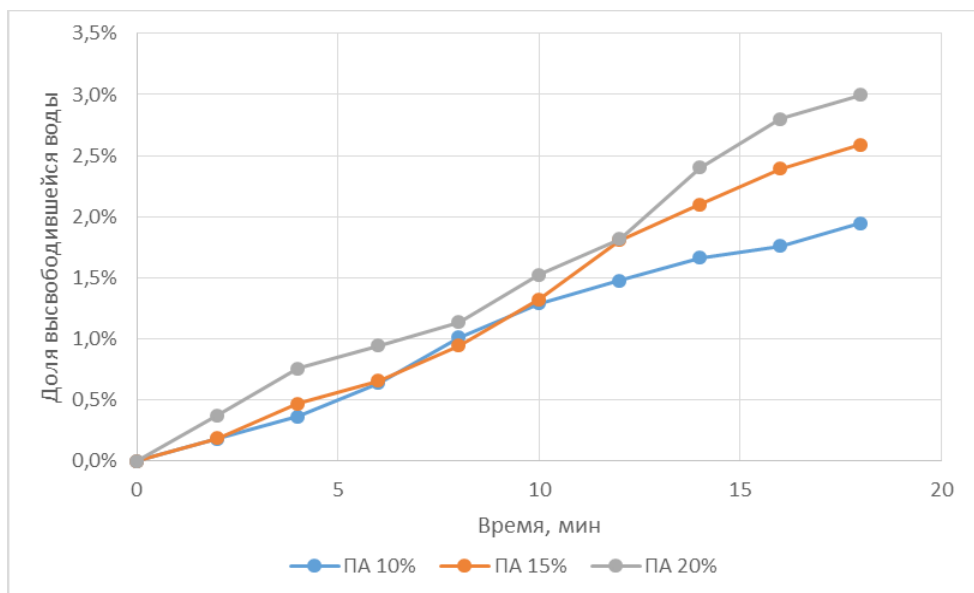


Рис.21 Зависимость доли высвободившейся воды от времени для ПА гидрогеля с 10%, 15% и 20% концентрациями Fe в переменном магнитном поле с амплитудой 200 мТл (Массивный образец)

Графики зависимостей на рисунках 20 и 21 показывают, что массивным образцам магнитных гидрогелей присущи свойства, аналогичные тонким пленкам, хотя эффект значительно слабее. В то время как в тонких образцах он достигает 15%-30% высвободившейся жидкости, в массивных образцах этот эффект едва ли достигает 5%. Высвобождение жидкостей, что было ожидаемо, имеет большую интенсивность в тонких образцах.

Так как в данных гидрогелях эффекты набухания и высвобождения преимущественно капиллярные, это может объяснить полученные зависимости. Например, при набухании гидрогеля в магнитном поле, Магнитные частицы стремятся выстроиться по полю, растягивая полимерную матрицу. Тем самым капилляры сужаются, что усложняет дальнейшее набухание.

Если рассматривать эффект высвобождения жидкости в этом ключе, то становится ясно, почему гидрогели активнее выталкивают воду при погружении в магнитное поле. Капилляры сужаются, объем геля уменьшается, и, вследствие этого вода выталкивается из геля. Однако, при погружении геля в постоянное поле, этот процесс имеет место только сразу после внесения образца в магнитное поле. Если же использовать переменное внешнее магнитное поле, то образец будет постоянно растягиваться и сжиматься, тем самым выталкивая воду из самых внутренних капилляров.

#### 4. Основные результаты и выводы.

- Изготовлены магнитные полиакриламидные и агарозные гидрогели с различными концентрациями частиц железа.
- Получены петли гистерезиса образцов полиакриламидного и агарозного гидрогелей с различными концентрациями частиц железа.
- Получены зависимости массы поглощенной воды от времени для полиакриламидных гидрогелей в различных внешних магнитных полях при набухании.
- Установлено, что при увеличении напряженности внешнего магнитного поля гидрогель начинает набухать медленнее, и этот эффект проявляется сильнее для образцов с более высокой концентрацией магнитных частиц.
- Получены зависимости массы воды в гидрогеле от времени для полиакриламидных и агарозных гидрогелей при высыхании гидрогелей.
- Выявлено, что образцы гидрогелей высыхают быстрее под действием внешнего магнитного поля.
- Получены зависимости высвобождения жидкости из полиакриламидных и агарозных гидрогелей от времени при воздействии постоянного и переменного магнитных полей.
- Установлено, что агарозные гели высвобождают воду интенсивнее полиакриламидных. Выявлено, что при воздействии переменным магнитным полем образцы высвобождают воду интенсивнее, чем при воздействии постоянным полем. Обнаружено, что образец агарозного гидрогеля с 20% содержанием частиц железа демонстрирует наибольшую интенсивность высвобождения воды среди всех исследованных образцов.

## Список литературы

- [1] Esra Arzu Kuru, Nermin Orakdogan, Oguz Okay // *European Polymer Journal*, Volume 43, Issue 7, Pages 2913–2921, July 2007.
- [2] Никитин Л.В., Николаев А.Л., Миронова Л.С., Чичерин Д.С. // Тез. докл. 11 междунар. зимней школы по механике сплошных сред. Пермь: изд-во Пермского гос. техн. ун-та, 1997. С. 222.
- [3] Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Лагутина М.А., Дубровский С.А., Джепаров Ф.С. // Получение и исследование гидрогелей, содержащих магнитные наночастицы, 2007
- [4] Лозинский Владимир Иосифович, Заборина Ольга Евгеньевна // Способ получения сшитого гидрофильного полимера, проявляющего свойства суперабсорбента (Патент РФ № 2467017), 2011.
- [5] Ericsson A, Lonnemark M, Hemmingsson A, Bach-Gansmo T. // *Acta Radiologica* 32(1):74-8. 1991.
- [6] Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости // Пер. с япон. – М.: Мир, 272с, 1993.
- [7] Stepanov G.V., Borin D. Yu., Raikher Yu. L., Melenev P.V., Perov N.S // Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20, pp. 204121, 2008.
- [8] Дубровский С.А. // Набухание и упругость слабосшитых полимерных гидрогелей, 2008
- [9] Ting Yang // Mechanical and swelling properties of hydrogels, KTH Royal Institute of Technology, 67 p. 2012.
- [10] Okay, O // General properties of hydrogels. *Hydrogel sensors and actuators*, pp. 1-14, 2009.
- [11] Петерсен Е., Шмидт Р., Лессель Р., Серенсен Е. // Полиакриламидный гидрогель и его использование в качестве эндопротеза (Патент RU № 2301814), 2004.
- [12] Самченко Ю.М., Пасмурцева Н.А., Ульберг З.Р. // Гидрогелевые нанореакторы медицинского назначения. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine* 146-150, 2007
- [13] Хойхман Д., Громова Л.И., Сэла Й. // Гастроретентивные лекарственные формы с контролируемым высвобождением. *Химико-фармацевтический журнал*, том 38, №11, с. 35-39, 2004.



[14] Акимцева Л.Б., Попко Е.С. // Высвобождение лекарственных веществ из гидрогелевых пленок на основе сополимеров акриламида с 2-акриламид-метилопропансульфокислотой и ее натриевой солью. Свиридовские чтения, Вып. 8. С. 243-252, 2012

[15] Fariba Ganji, Ebrahim Vasheghani-Farahani // Hydrogels in controlled drug delivery systems. Iranian polymer journal, 18, pp. 63-88, 2009.

[16] Харитонов А.С.// Исследование свойств магнитоупругих материалов в переменных магнитных и электрических полях, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2013.

## **Благодарности**

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю Никитину Льву Васильевичу за помощь в работе и поддержку, а также Гладкову Алексею Андреевичу за помощь в экспериментальных исследованиях.

Хочу поблагодарить сотрудников химического факультета МГУ им. Ломоносова Николаева Александра Львовича за предоставление исходных материалов для создания магнитных гидрогелей.