

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. Ломоносова

Физический факультет

Кафедра магнетизма

Визуализация структуры магнитных феррогелей

**Дипломная работа
студента 6 курса
кафедры магнетизма
*Коровушкина Артема
Евгеньевича***

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

**Допущен к защите _____ 2013 г.
И. О. зав. кафедры магнетизма
Профессор**

Н. С. Перов

Москва, 2013.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	- 3 -
§1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	- 5 -
1.1 ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ МАТЕРИАЛА	- 5 -
1.2 СОСТАВ И СОЗДАНИЕ ФЕРРОГЕЛЕЙ И МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ	- 6 -
1.3 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ГЕЛЕЙ И ЭЛАСТОМЕРОВ	- 7 -
1.4 АНИЗОТРОПНОЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ	- 10 -
§2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	- 15 -
2.1 МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ	- 15 -
2.2 ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ	- 18 -
2.3 МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ	- 25 -
2.4 АГАРОЗНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ.....	- 27 -
2.5 ПОЛИАКРИЛАМИДНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ	- 29 -
2.6 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	- 38 -
§3 ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....	- 41 -
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	- 42 -
БЛАГОДАРНОСТИ	- 44 -

Введение

Гели — твердообразные дисперсные системы, характеризующиеся образованием структуры, придающей им механические свойства твердых тел. Гидрогели, в свою очередь, являются системами, где в качестве низкомолекулярной составляющей (дисперсионной среды) представлена вода. Изучению гидрогелей и их свойств посвящено много работ. Однако магнитные гидрогели (феррогели), в которых к полимерной матрице прикреплены магнитные частицы, изучены слабо.

Перспективы применения этих материалов весьма широки. В общемировой науке сохраняется высокий интерес к так называемым «умным материалам», к которым относятся гидрогели. Кроме того, растет число тех областей, в которых предлагается практическое применение магнитореологических материалов: различного рода демпферы, шарнирные и соединительные системы, датчики ускорений и вибраций, устройства адаптивной оптики. Есть варианты применения подобных материалов и в качестве герметика в космических технологиях. Стоит заметить, что свойства магнитных гидрогелей имеют ярко выраженную зависимость от насыщения водой, что позволяет говорить о возможности создания гидрометров или датчиков влажности на их основе. Возможность содержания большого количества воды в структуре открывает перспективы применения феррогелей в медицине в качестве транспорта или блокиратора областей, подверженных заражению.

Исследования подобные этому, особенно экспериментальной направленности, несмотря на перспективы их применения в различных областях, не так многочисленны. Это связано с рядом сложностей, с которыми приходится сталкиваться при внедрении магнитных частиц в полимерную матрицу, и поддержании стабильности созданной системы. В этой работе были найдены условия, при которых возможно создание магнитных гидрогелей, в том числе, анизотропных. Кроме того, были выдвинуты подкрепленные теоретическими соображениями идеи по перспективам улучшения физических свойств исследуемых систем. А именно, получение более существенного (в силовом эквиваленте) отклика экспериментальных образцов на внешние воздействия. Данные исследования этого типа материалов представляют несомненный интерес, поскольку позволяют выйти на качественно новый уровень при создании сложных твердообразных дисперсных систем.

Целью дипломной работы является изучение магнитных свойств различных образцов магнитных гидрогелей. Кроме того, была поставлена задача исследовать структурные свойства изотропных и анизотропных образцов, используя лабораторные

оптические системы, а также провести всесторонний анализ реагентов и материалов, используемых при создании магнитных гидрогелей для усовершенствования методик их создания и возможности создания образцов магнитных гидрогелей с заранее заданными характеристиками.

В данной работе после всестороннего исследования образцов были предложены варианты структурного изменения исследуемых материалов с целью повышения идентичности образцов, уменьшения флуктуаций свойств, вызванных разницей в каждом конкретном синтезе, а также уменьшения токсичности и сведения до минимума экологической опасности данных материалов, для возможности применения их в медицине. Также были найдены варианты решения проблемы фиксации ферромагнитных частиц в полимерной матрице гидрогеля.

§1. Литературный обзор

1.1 Перспективы исследования и возможности материала

На сегодняшний день особый интерес представляет физическая задача создания «умных» материалов, которые обладают «интеллектом» на уровне самого материала. Имеется в виду интеллект с точки зрения трех основных функций: зондирование изменений в окружающих условиях, обработка информации и, наконец, ответная реакция в зависимости от внешнего воздействия [1]. Полимерные гели являются уникальными интеллектуальными материалами в том смысле, что никакой другой класс материалов не может отвечать на такое большое число различных внешних раздражителей. Объемный фазовый переход в ответ на бесконечно малые изменения внешних раздражителей наблюдался в различных гелях [3,7]. Внешние факторы, изменения которых вызвали резкие изменения в физических свойствах гелей, разнообразны и включают в себя температуру, рН, электрическое или магнитное поле, интенсивность света, а также внедрение конкретных ионов [1-5,7].

В последние годы гели представляют большой интерес как новые интеллектуальные или «умные» материалы. Многие виды таких гелей были разработаны и изучены для применения в некоторых биомедицинских и промышленных областях, например, системах контролируемой доставки лекарств, создания искусственных мускулов, трансдуцирующих устройств биомиметической энергии и методах разделения [1,2-5]. Создание гелей для технологических целей осложняется тем, что структурные изменения, такие как изменения в степени набухания, являются кинетически ограниченными коллективной диффузией полимерных цепей и трением между полимерной сеткой и наполнителем. Этот недостаток часто препятствует проектированию оптимальных гелей для различных приложений.

В целях ускорения реакции гелей на раздражители было предложено использование чувствительных к магнитному полю гелей (феррогелей) [1,2,4-8]. Сочетание магнитных и упругих свойств приводит к ряду поразительных явлений в ответ на приложение магнитных полей. Мягкие магнитные материалы являются специфическим подмножеством «умных» материалов, которые могут изменять свои физические свойства при изменении внешнего магнитного поля.

Магнитные полимерные материалы нашли широкое применение в области науки и технологии. Композитные материалы, состоящие из довольно жесткой полимерной матрицы, заполненной магнитными частицами, как известно, с успехом используются в

качестве постоянных магнитов, в магнитных сердечниках и в качестве соединительных и крепежных элементов во многих областях техники. Эти традиционные магнитные эластомеры обладают низкой гибкостью и практически не изменяют свои размеры, форму или упругие свойства в присутствии внешнего магнитного поля.

Другой возможностью для развития магнитных полимеров является применение упругих полимерных композитов, содержащих магнитные частицы. В последнее время были разработаны магнитные эластомеры (магнитоэластики), а также магнитные гели (феррогели)[1,2,4-8, 10-19]. Проблеме понимания связи между магнитными явлениями и упругими свойствами был посвящен относительно ограниченный ряд комплексных исследований, несмотря на то что были сделаны некоторые попытки применять магнитные эластомеры как мягкие приводы, микроманипуляторы, искусственные мышцы, настраиваемые или регулируемые крепления, а также в качестве демпферов.

1.2 Состав и создание феррогелей и магнитных эластомеров

Многие полезные инженерные полимерные материалы имеют разнородный состав. Наполнители, как правило, представляют собой твердые добавки, которые включены в полимер для изменения физических свойств. Наполнители могут быть разделены на три категории: первая - те, которые усиливают полимер и улучшают его механические свойства. Ко второй относятся те наполнители, которые используются для заполнения пространства в сетке полимера и тем самым снижают стоимость материала. Третья, менее распространенная категория, это когда частицы наполнителя включены в материал для улучшения свойств его ответной реакции на изменения внешних условий. Относительно новое поколение магнитных эластомеров и гелей представляет собой новый тип композитов, состоящих из небольших (в основном нано- и микроразмеров) магнитных частиц, внедренных в высоко упругую полимерную матрицу.

Подготовка магнитных гелей и эластомеров аналогична приготовлению других полимерных сетей, загруженных наполнителем. Можно осаждать хорошо распределенные частицы в полимерном материале. Осаждение может происходить до, во время и после реакции сшивания. По другому методу подготовка коллоидных магнитных частиц производится отдельно, а сшивание происходит после смешивания полимерного раствора и магнитных частиц. В любом случае можно создать два различных вида образцов (рис.1):

- изотропные композиты с равномерным пространственным распределением частиц наполнителя;
- анизотропные композиты, характеризующиеся одноосным упорядочением частиц наполнителя.

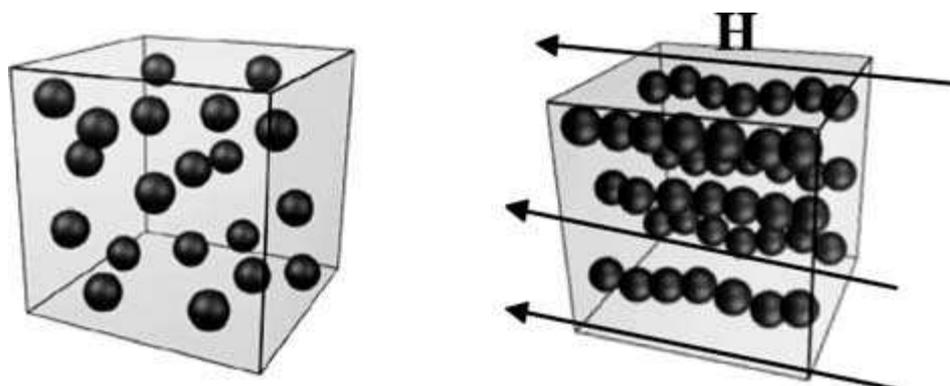


Рис.1 Влияние однородного магнитного поля на формирование структуры магнитных частиц при подготовке образцов.[4]

В то время как при создании изотропных образцов нет необходимости прикладывать магнитное поле, анизотропные образцы следует подготавливать в магнитном поле. При приложении магнитного поля магнитные частицы уже на стадии формирования образца выстраиваются в упорядоченные цепочки, что впоследствии весьма существенно отражается не только на магнитной анизотропии, но и на механических свойствах, а также на кинетике набухания или высыхания образца.

1.3 Магнитные свойства магнитных гелей и эластомеров

В случае приложения внешнего поля в магнито реологических материалах может происходить структурирование магнитных частиц [27] (магнитные жидкости), или (в случае магнито реологических эластомеров) может изменяться прочность уже существующей структуры частиц в материале [23, 24]. В обоих случаях меняются механические характеристики этих материалов, такие как вязкость и упругость. В теоретических работах по исследованию материалов такого рода было разработано несколько моделей для описания подобных явлений [25, 26].

В феррогелях и эластомерах магнитные частицы прикрепляются к гибкой полимерной сетке. С магнитной точки зрения магнитный композит является разбавленным ансамблем невзаимодействующих магнитных моментов. Как и в магнитных жидкостях, при повышенных температурах магнитный композит должен показать суперпарамагнитное поведение. Но, в отличие от магнитных жидкостей положение частиц в гелях и эластомерах жестко закреплено, и, таким образом, моменты заблокированных частиц не могут вращаться в направлении внешнего поля, если Зеемановская энергия меньше, чем энергия анизотропии.

В отсутствие внешнего магнитного поля, моменты случайно ориентированы, и следовательно, композит не имеет остаточной намагниченности. Как только прикладывается внешнее поле, магнитные моменты выстраиваются вдоль поля и создают объемную намагниченность, M [20, 21]:

$$M = \frac{\langle M \cdot H \rangle}{H} = M_s \langle \cos \theta \rangle \quad (1)$$

где θ -угол между направлением магнитного поля и магнитной осью частицы, M_s - намагниченность насыщения, H является внешним полем, а средний $\langle \cos \theta \rangle$ берется по всем частицам. В полях обычной напряжённости тенденция согласования магнитных моментов с приложенным полем частично преодолевает тепловое движение. При увеличении напряженности магнитного поля все частицы в конечном итоге разворачивают свои моменты вдоль направления поля, и как следствие, достигается намагниченность насыщения.

Если поле выключается, магнитные дипольные моменты возвращаются к случайному порядку и, таким образом, снижают объемную намагниченность. В зависимости от температуры и размера частиц существуют два механизма для релаксации намагниченности [22]:

1) Броуновское вращение, где вращение магнитных моментов происходит вместе с вращением отдельных частиц со временем релаксации, τ_B .

2) Релаксация Нееля, вращение магнитных моментов происходит внутри частиц; механизм Нееля может быть описан другим временем релаксации, τ_N .

В феррогелях и магнитоэластиках магнитные частицы удерживаются полимерной сеткой, поэтому Броуновское вращение должно быть ограничено и релаксация Нееля более эффективна.

На основе времен релаксации можно определить температуру блокировки, T_B . При температуре $T < T_B$ магнитные материалы показывают ферромагнитные характеристики с гистерезисом и остаточной намагниченностью. С ростом температуры ферромагнитные свойства ухудшаются и пропадают при температуре блокировки. И хотя выше T_B все ферромагнитные свойства исчезают, в каждой частице магнитные моменты остаются ферромагнитными. Стоит отметить, что температура блокировки пропорциональна объему магнитных частиц, что означает, что даже незначительное увеличение размеров частиц может привести к значительному увеличению значения T_B . При $T > T_B$, магнитные частицы показывают суперпарамагнитное поведение с гигантским магнитным моментом, который примерно в 10^4 раз больше, чем магнитный момент отдельных атомов.

Магнитное поведение суперпарамагнитных материалов может быть описано функцией Ланжевена. Предполагая намагниченность отдельных частиц в геле равной

намагниченности насыщения чистого ферромагнитного материала, намагниченность M композита в присутствии внешнего поля может быть выражена следующим образом:

$$M = \Phi_m M_s L(\xi) = \Phi_m M_s (\coth \xi - 1/\xi) \quad (2)$$

где Φ_m отвечает за объемную долю магнитных частиц в геле, а параметр ξ функции Ланжевена $L(\xi)$ определяется как:

$$\xi = \frac{mH}{k_B T} \quad (3)$$

где m магнитный момент наноразмерных магнитных частиц, k_B обозначает постоянную Больцмана, а T обозначает температуру.

Согласно формуле 2 намагниченность композита прямо пропорциональна концентрации магнитных частиц и их намагниченности насыщения. Стоит отметить, что подход Ланжевена может быть использован, если:

- частицы жестко закреплены в геле или эластомере и энергетические барьеры между осями легкого намагничивания меньше тепловой энергии;
- направление намагниченности в пределах фиксированной частицы закреплено, но вращения частиц в композите допускаются.

Статические свойства в любом случае одни и те же, но времена релаксации различны. На основе уравнения 2, можно заключить, что две экспериментальные особенности должны характеризовать суперпарамагнетизм:

- не существует гистерезиса зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля (M является однозначной функцией H);
- намагниченность является универсальной функцией H/T .

На рисунке 2 показана типичная полевая зависимость намагниченности феррогеля.

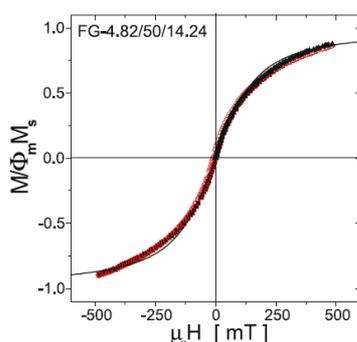


Рис.2 Типичная кривая намагниченности феррогеля[1]

На основе этой кривой можно заключить, что в пределах экспериментальной точности петли гистерезиса не наблюдаются. Этот факт говорит, что, как правило, в феррогелях нет остаточной намагниченности при комнатной температуре. Такой же тип зависимости присущ и магнитоэластикам.

Это важный результат, так как это означает, что в переменном магнитном поле преобразование магнитной энергии в тепловую энергию достаточно мало. Из этого можно сделать вывод, что приспособления с использованием феррогелей в переменном магнитном поле могут характеризоваться малыми потерями энергии за цикл. Также можно заметить, что форма кривой $M(H)$ может удовлетворительно описываться функцией Ланжевена, графически показанной сплошной линией на рисунке.

1.4 Анизотропное механическое поведение

Анизотропное механическое поведение образцов рассмотрено в статьях [1, 4, 9, 11]. Наиболее подробно и полно оно описано в работах [1,4]. При отсутствии внешнего магнитного поля изотропные образцы феррогеля не показывают анизотропных свойств. Стоит отметить, что в данном случае при повышении концентрации магнитных частиц упругость образцов возрастает. Рассмотрим магнитные полимерные композиты, приготовленные в однородном магнитном поле. В данном случае композиты показывают анизотропное поведение. Анизотропия проявляется в зависящем от направления модуле упругости. На рисунке 3 показано поведение полидиметилсилоксанового эластомера, заполненного карбонильным железом. Все три образца содержат одинаковое количество частиц наполнителя, но пространственное распределение наполнителя отличается, как показано на рисунке.

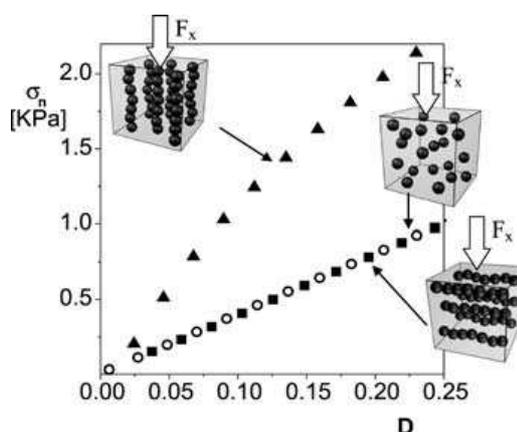


Рис. 3 Анизотропное механическое поведение полидиметилсилоксанового образца эластомера, содержащего 30 массовых % магнетита. Стрелками на образцах указано направление сжимающей силы[4].

Видно, что наклоны прямых (модуль упругости, G) зависят от направления приложенной силы. Модуль упругости больше, если сила сжатия и направление структурных цепей частиц параллельны. Этот факт свидетельствует о сильной механической анизотропии. Можно сделать вывод, что пространственное распределение твердых частиц имеет решающее влияние на зависимость напряжение - деформация.

При направлении сжимающей силы параллельно и перпендикулярно оси анизотропии (структуре цепи частиц) было обнаружено отклонение от идеального механического поведения. Номинальное напряжение не подчиняется линейной зависимости от величины $D = (\lambda_z - \lambda_z^{-2})$, как показано на рис. 4.

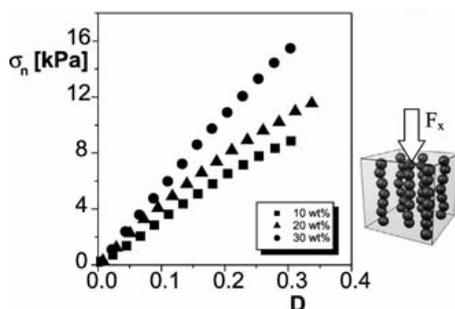


Рис. 4 Отклонение от идеального механического поведения для анизотропных магнитоэластиков с различным количеством частиц наполнителя, как показано на рисунках[4].

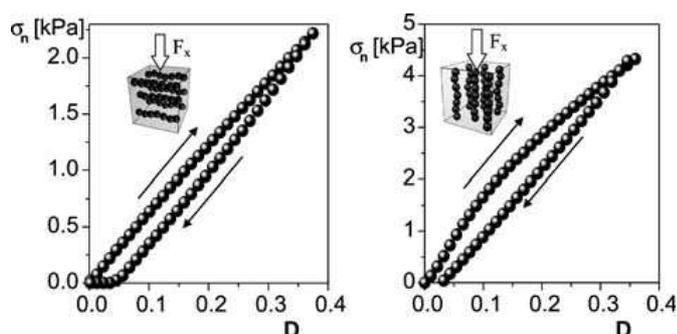


Рис. 5 Явление гистерезиса для анизотропных магнитоэластиков. Стрелки на рисунке указывают на сжатие и удлинение образца [4].

В отличие от изотропного образца, напряженно-деформационная зависимость анизотропных образцов может проявлять гистерезис. Это показано на Рис. 5.

1.5 Влияние однородного магнитного поля на модуль упругости

Не так давно были получены данные о существенном усилении упругих свойств магнитных эластомеров при приложении внешнего магнитного поля [1, 4, 10-19]. Наиболее полное описание этого явления приводится в работах [1, 4]. Если магнитоэластик или магнитный гидрогель содержит магнитные частицы, распределенные случайным образом, существует две основных экспериментальных ситуации: сжимающая сила (F_x) и направление магнитного поля (характеризуется магнитной индукцией, B) либо параллельны, либо перпендикулярны, как показано на рис. 6.

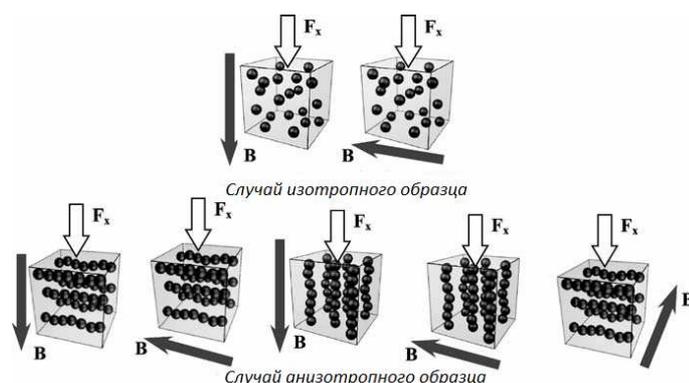


Рис. 6 Экспериментальные возможности в изучении влияния внешнего магнитного поля на модуль упругости. Белые стрелки указывают направление силы, черные стрелки показывают направление магнитного поля [4].

Если магнитоэластик или магнитный гидрогель является анизотропным, то число возможных экспериментальных ситуаций возрастает до пяти, так как необходимо учитывать анизотропию образца.

1.5.1 Механические измерения в статическом магнитном поле для изотропного распределения магнитных частиц

Учитывая направление силы и магнитного поля, можно получить две экспериментальные ситуации: сила и магнитное поле перпендикулярны или параллельны друг другу. Экспериментальные данные показывают, что магнитный композит становится жестче во внешнем магнитном поле (рис. 7). Этот эффект называется эффектом магнитного подкрепления. При возрастании магнитного поля возрастает упругость образца. Кроме того, стоит отметить, что при приложении магнитного поля параллельно направлению воздействия внешней силы наблюдается более сильный эффект магнитного подкрепления, по крайней мере, для образцов с большой концентрацией магнитных частиц.

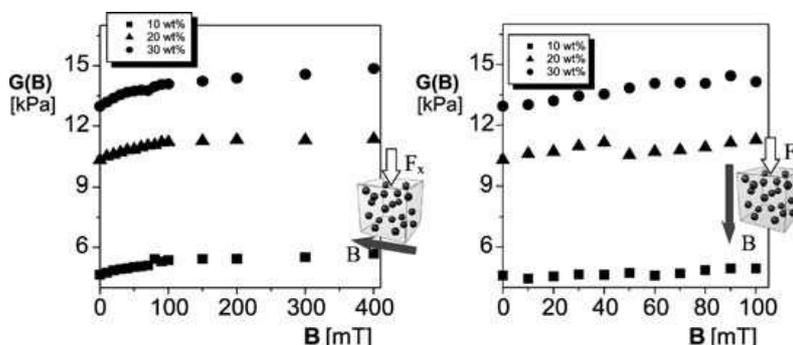


Рис. 7 Зависимость модуля упругости от напряженности магнитного поля для образца магнитоэластика с различным содержанием случайно распределенных частиц магнетита. Концентрации частиц наполнителя указаны на рисунке [1].

1.5.2 Сжимающая сила перпендикулярна направлению анизотропии

Меняя направление магнитного поля относительно направления столбчатой структуры частиц, можно получить три возможных экспериментальных ситуации: в двух направлениях поля перпендикулярно цепям частиц (рис. 8 слева и в центре) и в одной - параллельно цепям частиц (рис. 8 справа).

Типичная зависимость модуля упругости от однородного магнитного поля, полученная на основе экспериментальных результатов, показана на рис. 8. Можно сделать вывод, что пространственная ориентация силы, поля и расположения частиц играют решающую роль в эффекте временного подкрепления. Слабый эффект найден, когда поле перпендикулярно выравниванию частиц (рис. 23 слева и в центре).

Если столбчатые структуры частиц параллельны направлению магнитного поля, то модуль упругости увеличивается значительно (рис. 8 справа). При малых значениях напряженности поля (до 30 мТл) наблюдается небольшое увеличение модуля упругости. При полях свыше 30 мТл модуль упругости значительно возрастает. При более высоких полях (от 200 мТл) модуль упругости стремится к выравниванию. Кроме того, видно, что за счет увеличения концентрации частиц железа в полимере матрицы, модуль упругости увеличивается. Наиболее значительное увеличение модуля упругости было обнаружено в случае, когда магнитное поле было направлено параллельно направлению выравнивания частиц.

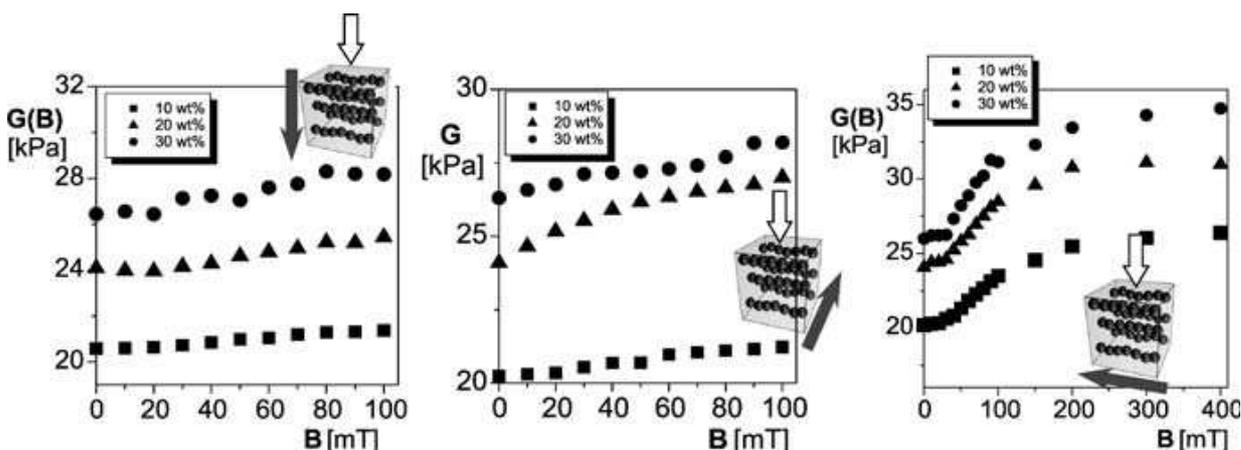


Рис. 8 Влияние магнитного поля на модуль упругости. Содержание железа в эластомерах указано на рисунке. Белые и черные стрелки показывают направление силы и однородного магнитного поля соответственно [1].

1.5.3 Сжимающая сила параллельна направлению анизотропии

Рисунок 9 показывает пример временного эффекта подкрепления в случае, когда направление механического напряжения параллельно направлению выравнивания частиц. В этом случае существуют две различные экспериментальные ситуации: направление магнитного поля параллельно или перпендикулярно направлению столбчатой структуры.

Как видно на рис. 9, когда однородное магнитное поле прикладывается перпендикулярно направлению цепей частиц (рис. 9, а), магнитное поле не слишком значительно влияет на модуль упругости. Наиболее сильный эффект магнитного подкрепления был найден в случае, когда применяется однородное магнитное поле, параллельное и направлению выравнивания частиц, и направлению механического напряжения (рис. 9, б). Относительное приращение модуля упругости в сравнительно небольших полях весьма велико. Когда содержание железа увеличивается, то увеличивается взаимодействие частиц, которое индуцирует увеличение модуля упругости.

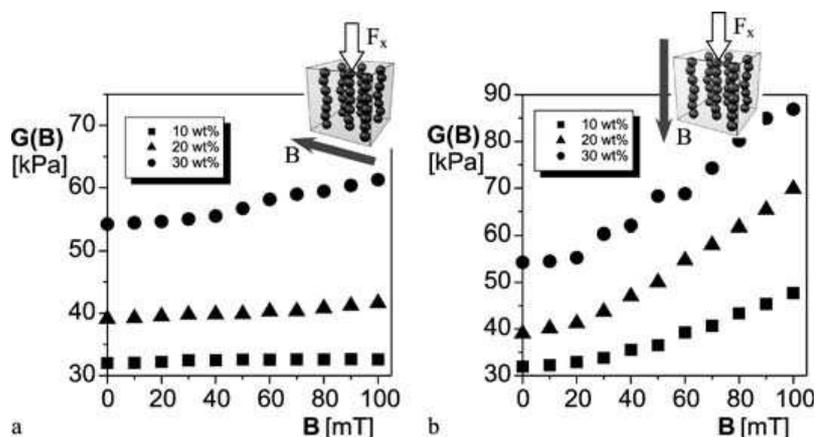


Рис. 9 Влияние магнитного поля на модуль упругости. Направление столбчатой структуры частиц в полимерной сетке параллельно приложенному механическому напряжению, приложенное однородное магнитное поле перпендикулярно (а) или параллельно (б) столбчатой структуре. Концентрации частиц наполнителя указаны на рисунке [1].

Модуль упругости значительно увеличивается с напряженностью магнитного поля, если одновременно параллельны направление цепочек частиц, сила и однородное магнитное поле. Тем не менее, магнитное поле не влияет на модуль упругости так сильно, когда приложенное поле перпендикулярно механической силе и цепям частиц.

§2. Экспериментальная часть

2.1 Методики измерений и экспериментальное оборудование

Магнитные свойства магнитных гидрогелей и наполняющего их порошка магнитных частиц измерялись мною на гистографе Brockhaus Messtechnik (Рис. 10). Масса гидрогелей измерялась на электронных весах. Линейные размеры измерялись штангенциркулем. Оптические исследования структуры я производил на микроскопах Olympus (просветный), Nikon (отражательный) и многофункциональном микроскопе Keyence VHX-2000. Данные рентгеновской спектроскопии были получены с установки Empyrean PANalytical, данные просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов, получены с применением LIBRA 120 и Hitachi - S 4800 соответственно (Рис.11). Микросрезы для электронной микроскопии были приготовлены с помощью PowerTome XL (Рис.12).



Рис.10. Лабораторное оборудование: гистограф, а также просветный и отражающий микроскопы.



Рис.11. Лабораторное оборудование: оптический и электронные микроскопы,.



Рис.12. Лабораторное оборудование: система для создания микросрезов в условиях низких температур, установка для рентгеновского анализа.

Установки, представленные на Рис.10, находятся и были использованы в лаборатории 1-20 кафедры магнетизма. Установки, показанные на Рис.11,12 были предоставлены лабораторией DWI на базе университета RWTH города Аахен (Германия).

Выбор большого количества лабораторных систем для исследования микроскопических процессов обусловлен, в первую очередь, самой темой диплома. Необходимо было визуализировать микроскопическую структуру магнитных феррогелей, а также исследовать их составные части для лучшего понимания процессов, происходящих в магнитных гидрогелях и обуславливающих их поведение.

Для получения первых визуализаций мной были использованы различные оптические микроскопы. Хочу сразу же отметить, что просветный микроскоп не позволил получить более-менее информативные снимки из-за непрозрачности исследуемого материала, и был сделан однозначный выбор в пользу отражающей микроскопии.

Также стоит указать разницу в применении пропускающего и сканирующего электронных микроскопов. Так пропускающий электронный микроскоп весьма требователен к толщине исследуемого образца (она должна быть не более 1000\AA). Мне не удалось создать срез гидрогеля необходимой толщины, используя PowerTome XL (Рис.12) - систему для создания микросрезов в условиях низких температур (так как при нормальных условиях гидрогели слишком эластичны для возможности создания микросрезов). Однако мне удалось приготовить подходящий для исследования раствор ферромагнитных частиц и напылить его на несущую решетчатую подложку, что позволило получить снимки подходящие для изучения.

Таким образом, для структурной визуализации пришлось прибегнуть к сканирующему электронному микроскопу, для которого необходима лишь относительно ровная поверхность для исследования, и с помощью которого я смог получить фотографии микросрезов, приготовленных мною ранее.

Для изучения ферромагнитных частиц, с целью уточнения их химического состава и структуры, для лучшего понимания внутреннего устройства феррогелей и способов прикрепления частиц к полимерной матрице, был задействован отдел спектрографии лаборатории DWI, где были получены инфракрасные и рентгеновские спектры с дальнейшим проведением их анализа.

Кроме того мною были получены полевые зависимости намагниченности для различных феррогелей, что подтвердило влияние структуры на магнитные характеристики. Для этого мной был использован гистограф Brockhaus Messtechnik (Рис.10), находящийся в лаборатории 1-20 кафедры магнетизма.

2.2 Исследование магнитных наноразмерных частиц

Изначально в качестве магнитного наполнителя для гидрогелей был выбран порошок железных частиц со средним размером $\sim 300 \text{ \AA}$. На фотографиях (Рис. 13), сделанных на бумаге, видно, что частицы отражают свет.

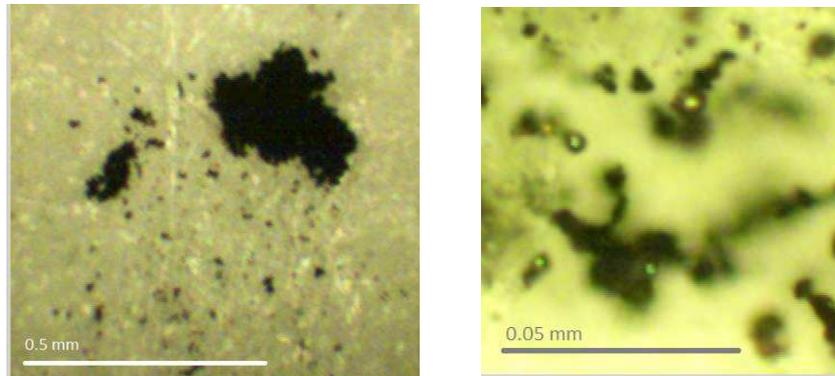


Рис.13. Фотографии использованного в работе порошка магнитных частиц со средним размером 300 \AA на бумаге.

Также были сделаны снимки на электронном микроскопе LIBRA 120 с целью уточнения размеров частиц (Рис. 14). На фотографиях видно, что частицы обладают сферической формой, однако сильно отличаются по размерам и не всегда соответствуют усредненному 300 \AA .

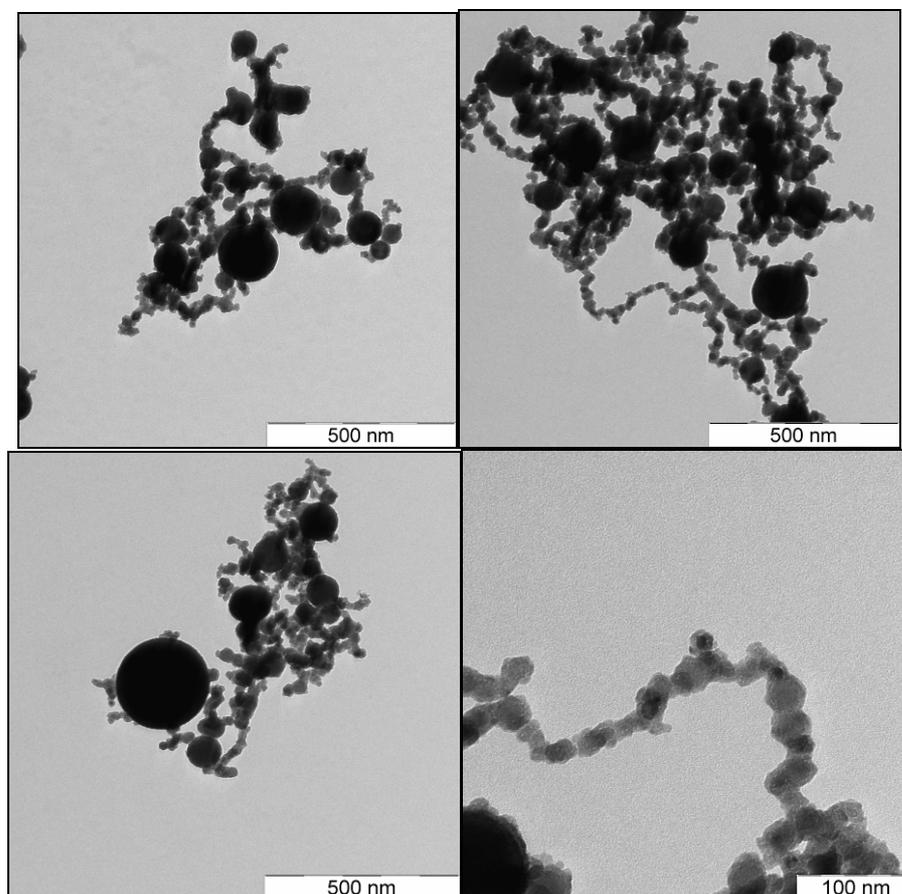
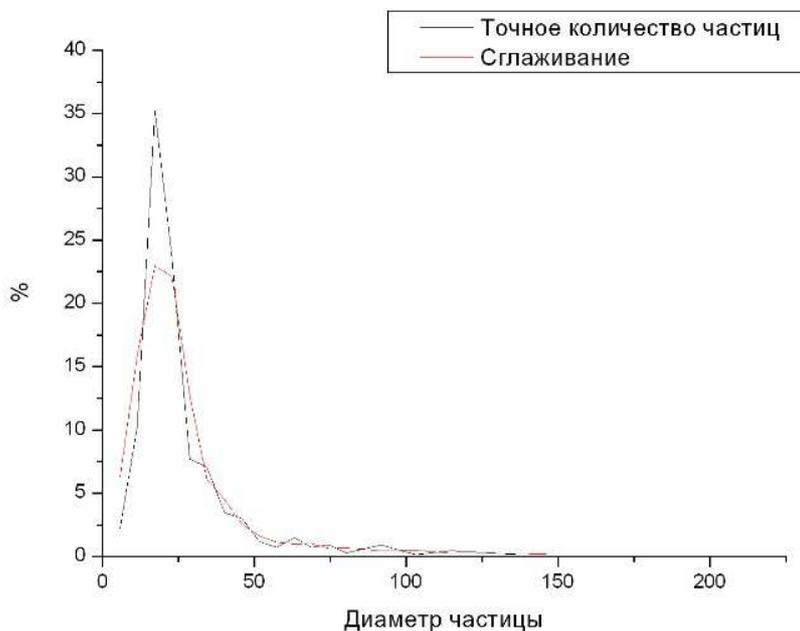


Рис.14. Снимки растворенного в воде порошка магнитных частиц, полученные на электронном микроскопе.

На основе всех полученных фотографий мною вместе со студентом кафедры магнетизма Евгением Коврижных была получена зависимость количества частиц от их размеров:



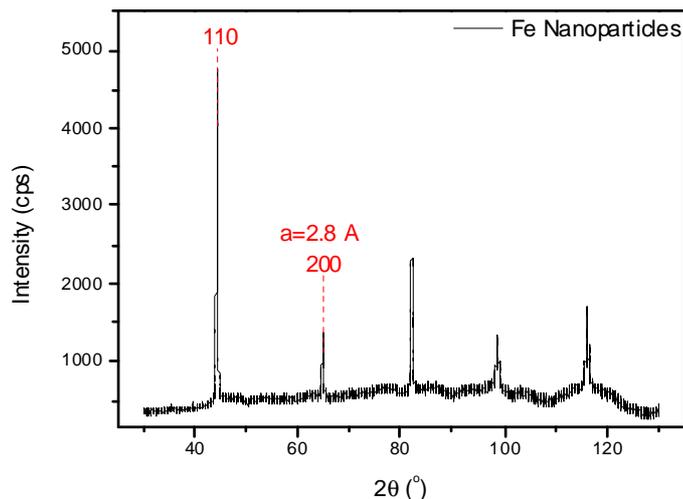
Приведенная зависимость подтвердила наиболее вероятный средний размер частиц, равный 300\AA . Однако, как показал дополнительный расчет, наибольший вклад в общую массу дают именно крупноразмерные частицы.

Кроме того, были проведены следующие тесты для определения химического и структурного состава ферромагнитных частиц: инфракрасная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, а также рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Рис. 15).

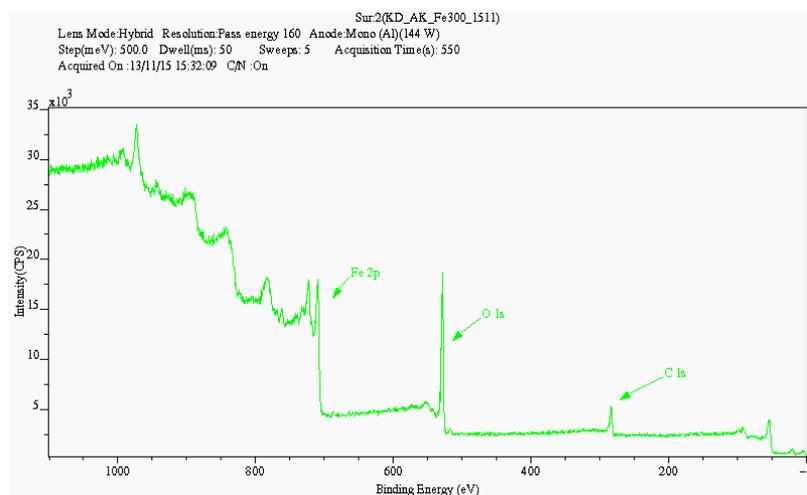
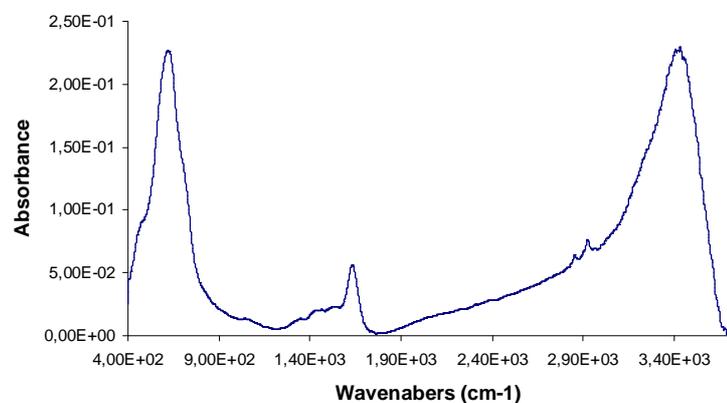
Рентгеновский анализ позволил определенно сказать о наличии кристаллических структур, типичных для неокислившегося железа. Тип кристаллической решетки – объемно-центрированная (bcc), в отличие от гранецентрированных (fcc) оксидов железа. Также был найден параметр решетки $a=2.8\text{\AA}$.

Инфракрасная спектроскопия показала присутствие незначительного количества оксидов железа (около 2%), также не было обнаружено пиков, на частотах соответствующих карбонильному железу ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$), что говорит о его относительно малом количестве или отсутствии в порошке.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, тем не менее говорит о наличии углерода во взвеси, правда, в довольно малом для карбонильного железа масштабе (количество атомов углерода и железа примерно равны). Наличие большого количества кислорода говорит об окислении всей поверхности кристаллов железа.



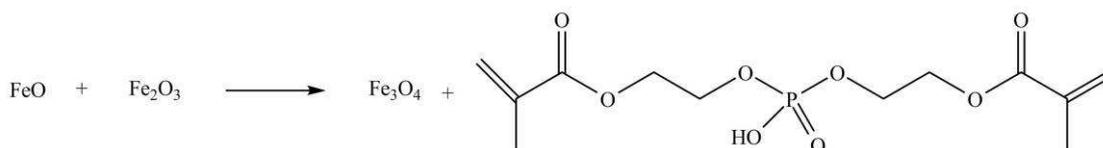
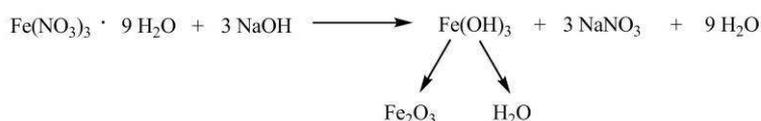
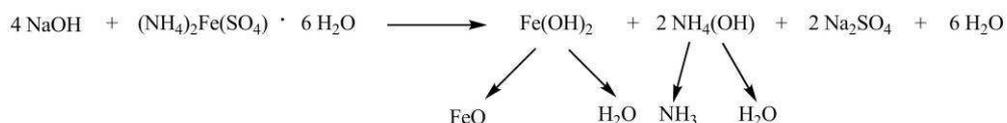
IR spectroscopy



Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (CPS)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
Fe 2p	709,500	5,020	102894,000	2,957	55,840	23,800	54,700
O 1s	529,000	3,133	51709,000	0,780	15,999	46,590	30,670
C 1s	238,500	2,936	1150,000	0,278	12,011	29,610	14,630

Рис.15. Результаты рентгеновской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии порошка железных частиц.

После изучения ферромагнитных частиц, наполнителя феррогелей, было предложено провести усовершенствование их конечной формулы, также как и формулы магнитного феррогеля для улучшения физико-химических свойств. Таким образом, мною были предприняты попытки использовать в качестве магнитного наполнителя магнетит (Fe_3O_4), поверхность частиц которого в момент их синтеза была покрыта поверхностноактивным веществом (ВМЕРом), прикрепленным к поверхности частиц в момент их синтеза. Синтез был осуществлен мной в лаборатории DWI из предоставленных мне лабораторией реагентов, по следующей схеме:



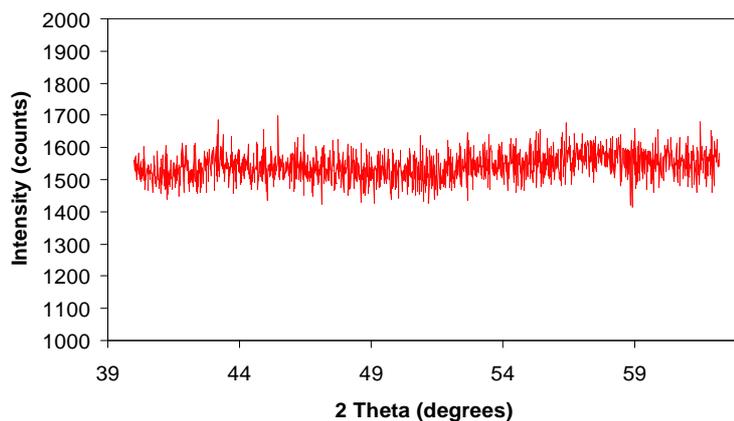
Новые частицы оказались более мелко дисперсными и дольше сохраняли состояние растворенности в несущей жидкости, что позволило увеличить время для полимеризации гидрогеля в последующих экспериментах. Также новые частицы были изучены с помощью инфракрасной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рис. 16) и электронной микроскопии (Рис. 17).

Рентген показал отсутствие пиков, что связано с отсутствием относительно крупных кристаллических структур, а также малым размером самих частиц.

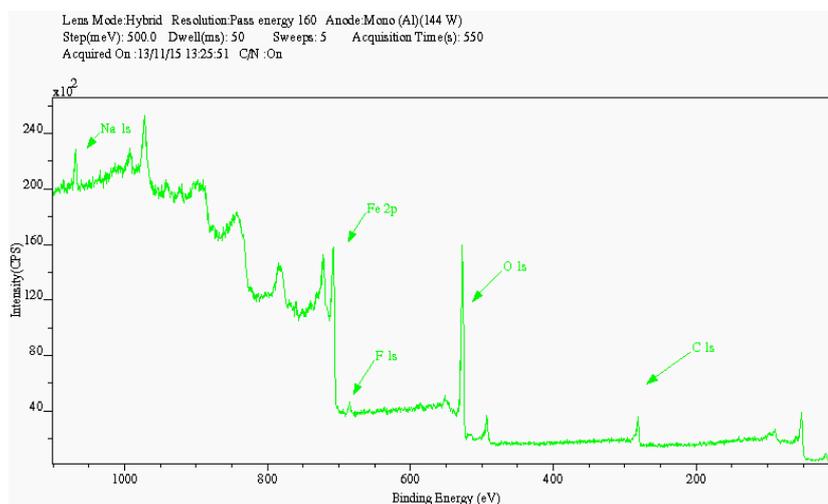
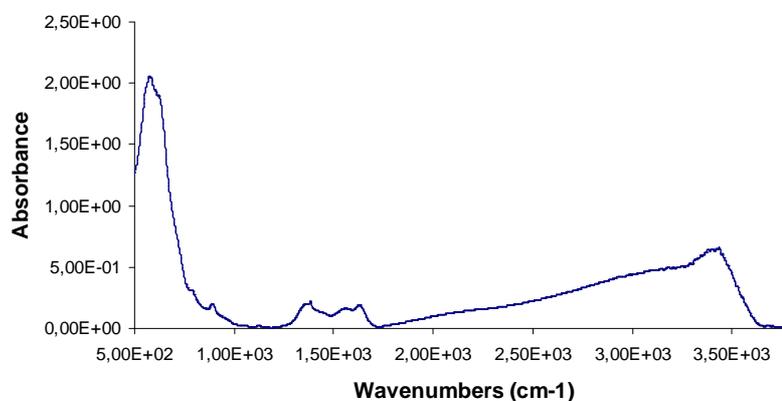
Инфракрасная спектроскопия показала наличие большого количества оксидов железа и несколько малых пиков, по-видимому, соответствующих ПАВам и карбидам железа, но с трудом поддающихся расшифровке.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показала примерно равное изначальным частицам количество железа и несколько большее количества кислорода (по сравнению с изначальными частицами), что говорит о том, что практически все железо окисленное. Также видно небольшое количество углерода, говорящее о незначительном количестве карбидов и подтверждено наличие фтора, что говорит о том, что ВМЕР закрепился на поверхности новых частиц.

Fe₃O₄ XRD



IR spectroscopy



Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (CPS)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
Fe 2p	708,500	4,872	93129,000	2,957	55,846	22,740	51,990
F 1s	686,500	2,364	1595,000	1,000	18,998	1,150	0,900
O 1s	527,500	3,214	49654,000	0,780	15,999	47,240	30,940
C 1s	282,500	3,004	8721,000	0,278	12,011	24,460	12,020

Рис.16. Результаты инфракрасной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для полученного магнетита.

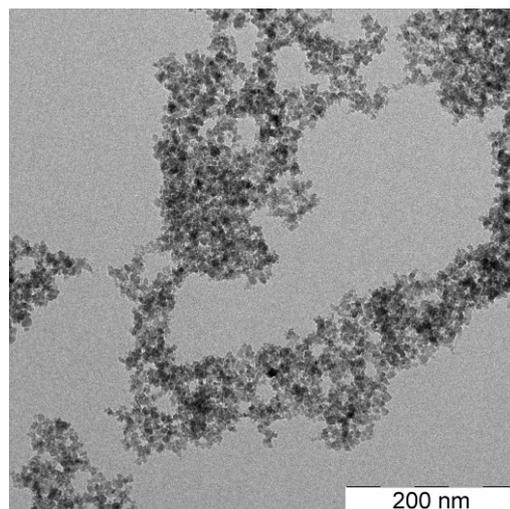
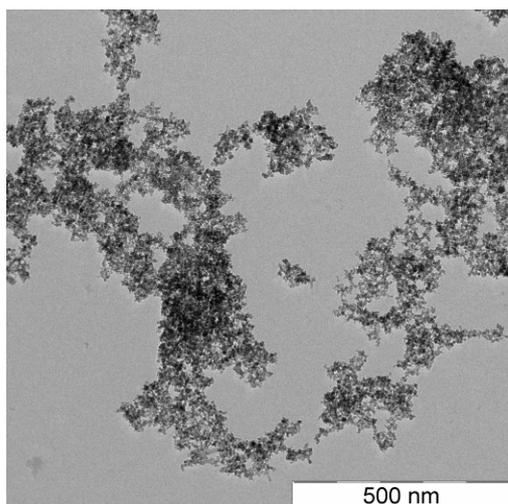


Рис.17. Снимки мелкодисперсного раствора магнетита, полученные на электронном микроскопе.

На снимках видно, что средний размер этих частиц несколько меньше чем у частиц, изначально используемых для создания образцов. Также можно сказать, что они образуют друг с другом некоторое подобие агломераций и не будут изотропно распределены по структуре гидрогеля без предварительной диспергации. В целом же, можно сказать о более узком распределении частиц по размерам. Вместе с хорошей растворяемостью в несущей жидкости и переходом к химическому способу связи с полимерной матрицей гидрогеля, эти частицы открывают широкие перспективы в создании магнитных феррогелей с меньшей экологической опасностью (путем исключения токсичных компонентов) и улучшенными свойствами.

В лаборатории 1-20 кафедры магнетизма мною были получены кривые намагничивания для обоих типов частиц (Рис. 18). Сравнительный анализ их магнитных свойств показал, что новые частицы обладают большей намагниченностью насыщения (0,12 Тесла против 0,08) а также представляют собой более магнито жесткий ферромагнитный материал (это видно по расстоянию между кривыми прямого и обратного хода).

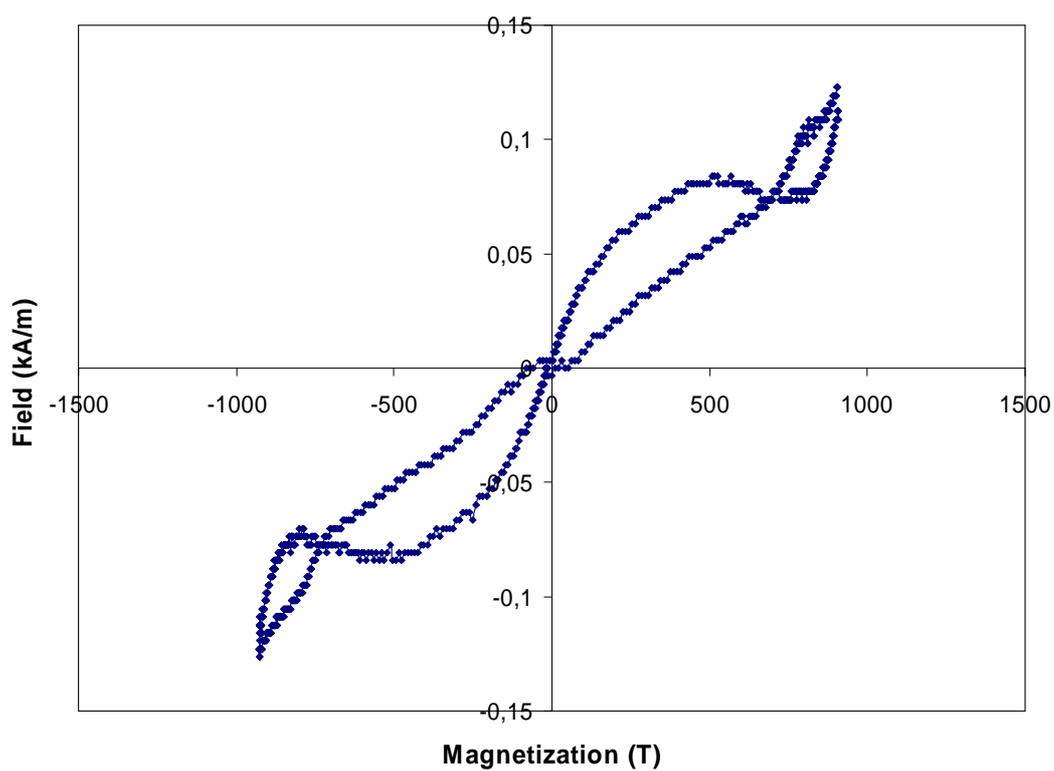
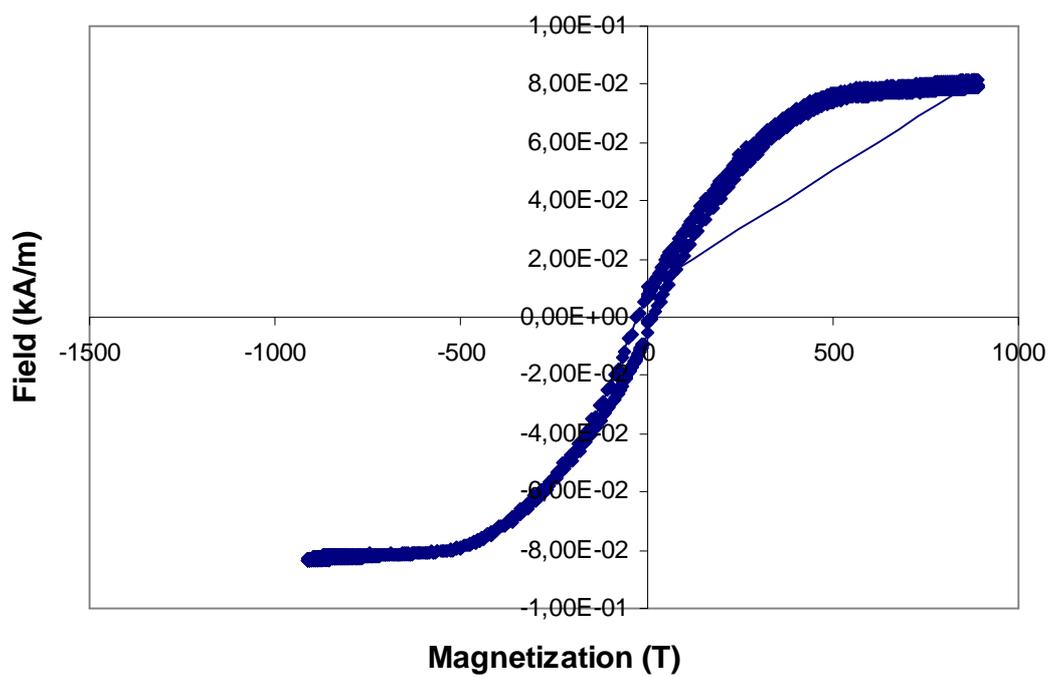


Рис.18. Полученные на гистографе полевые зависимости намагниченности для частиц железа (сверху) и магнетита (снизу).

2.3 Методы приготовления образцов

Для создания феррогелей были выбраны два типа гидрогелей, которые послужили бы полимерной основой для внедрения ферромагнитных частиц – наполнителя. Это агарозный и полиакриамидный гидрогели. Они были предложены химическим факультетом МГУ, как хорошо изученные, распространенные и обладающие хорошей повторяемостью образцов. Впоследствии было принято решение сконцентрировать основную работу над полиакриламидным гидрогелем, так как он, ввиду большего количества лежащих в основе реагентов давал больше свободы для усовершенствования конечной формулы и структуры.

Процесс создания магнитных гидрогелей состоял в том, что в матрицу стандартного гидрогеля внедрялись мелкие частицы железа, со средним размером 300 Å. Для отработки оптимального метода создания была создана серия образцов. Эмпирически мною было обнаружено, что массовая концентрация частиц не может превышать 35% при физическом прикреплении к матрице. Остальные частицы – выпадают из полимерной решетки и смываются водой при очистке образцов от излишков результатов реакции.

Образцы приготовленных мною магнитных гидрогелей имели форму цилиндра, кроме случая измерения анизотропного образца параллельно и перпендикулярно направлению анизотропии, когда он имел форму куба. Все реагенты и исходные материалы, необходимые для создания магнитных феррогелей, были предоставлены мне химическим факультетом МГУ или лабораторией DWI, в зависимости от текущего места проведения работы.

Для исследования физических свойств полиакриламида были выбраны две типовые массовые концентрации магнитных частиц: 10% и 20%. Для изучения структурных свойств мною также были созданы образцы с 15%, 25%, 30%, 35%. Также мною была предпринята попытка создать образец с 40% массовой концентрацией частиц, которая не увенчалась успехом.

Впоследствии была предложена идея создания нового варианта магнитных частиц со стабилизацией поверхностноактивными веществами (см. выше). Это позволило прикреплять магнитные частицы к полимерной матрице не только физическим, но и химическим путем. Подобное стало возможным за счет того, что поверхностно активное вещество ВМЕР, является кросслинкером в реакции полимеризации (отвечает за соединение полимерных цепочек в полимерную матрицу). Таким образом, магнитные частицы по сути становились узлами полимерной матрицы.

Это существенно повлияло на химический состав и структуру полученных мною феррогелей. Например, отпала необходимость использовать предыдущий кросслинкер – БИС (N,N'-Метилен-бис-акриламид, сшивающий агент и модификатор аминокальдегидных смол), который был токсичен. Однако из-за сложности в получении и ограничении по времени мне не удалось синтезировать большое количество ферромагнитных частиц нового типа, и максимальная концентрация частиц в подобных образцах была 10%.

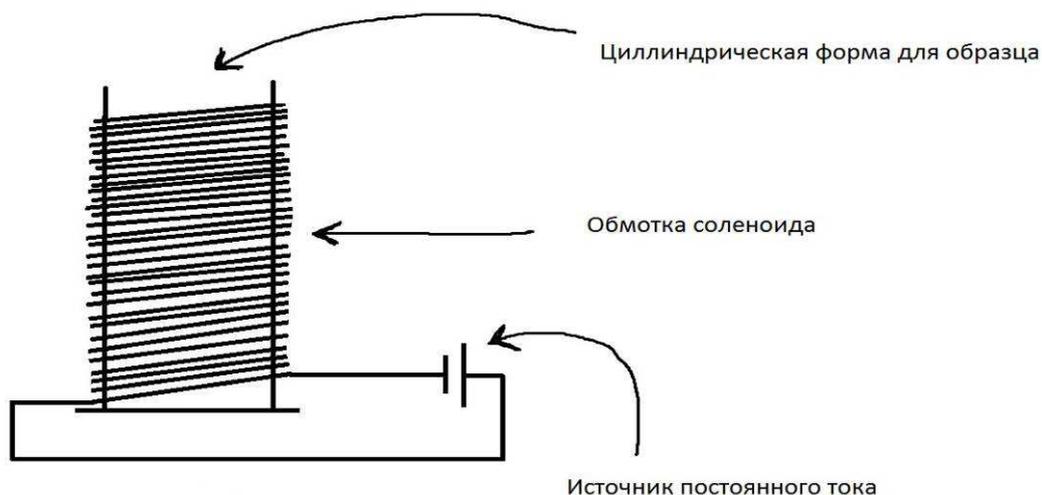
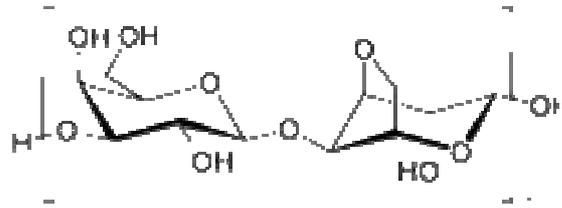


Рис.19. *Схема установки для создания анизотропных образцов.*

При создании полиакриламидных гидрогелей некоторые образцы были помещены в постоянное магнитное поле, величиной 7.5 мТл. Поле создавалось специально сконструированным соленоидом, подключенным к источнику постоянного тока, как показано на рисунке 19. Тепло, выделяемое соленоидом при работе, контролировалось термометром и не превышало критических 270 °С, при которых происходит разрушение полимерной матрицы.

2.4 Агарозный гидрогель

Химическая формула агарозного геля:



Агарозный гидрогель готовится на основе агарозы, линейного полисахарида, получаемого из агара. Обладает ярко выраженным свойством к формированию гелей. Точка плавления — 95 °С, точка образования геля — 45 °С.

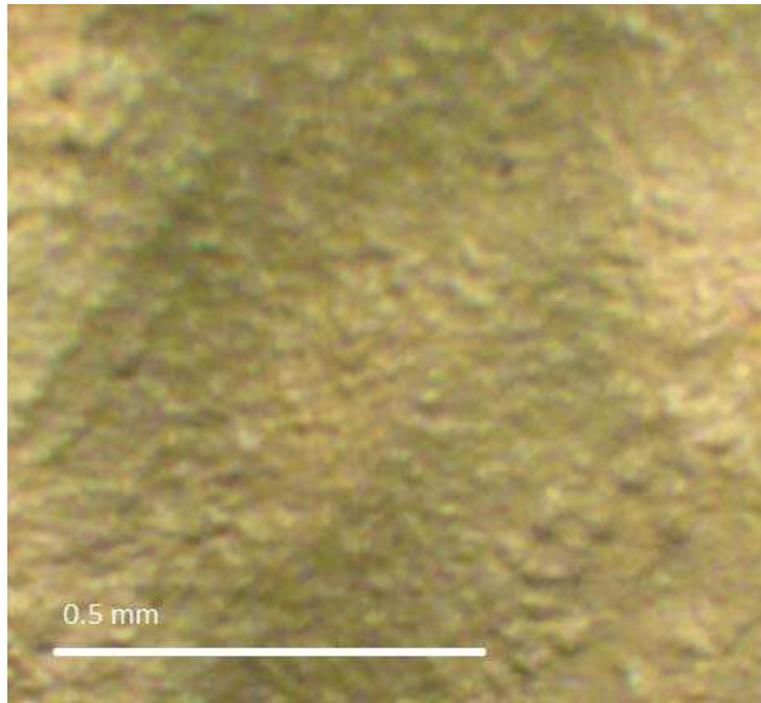


Рис 20. Снимок агарозного гидрогеля без ферромагнитных частиц.

Магнитный агарозный гидрогель готовили растворением 1.5% массовой концентрации твердой агарозы в воде при нагревании до 90°C. Затем в раствор добавляли 10% массовой концентрации магнитных частиц (Fe 300 Å). Диспергировали полученный раствор с помощью диспергатора Импульс УЗГ-100, давая ему медленно остыть до температуры 45-50°C. После чего резко охлаждали его, помещая колбочку с образцом под холодную воду. Это вызывало ускорение полимеризации, что не позволяло выпасть магнитным частицам в осадок. Первоначальный состав полученного магнитного гидрогеля: 1,5% агароза, 10% Fe 300 Å, 88,5% вода.

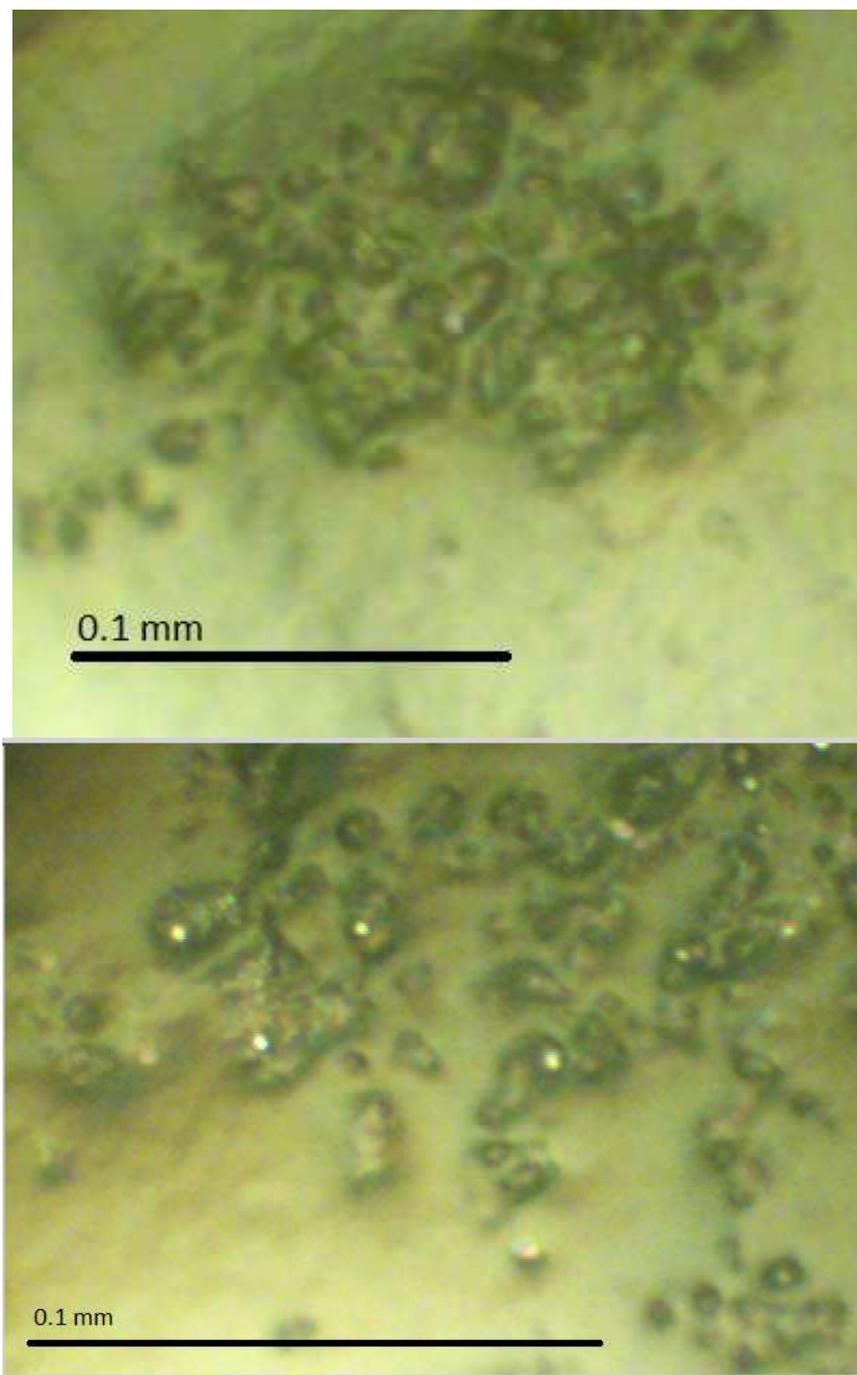
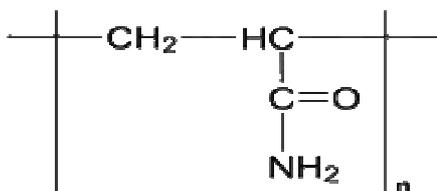


Рис.21. Фотографии агарозного гидрогеля с ферромагнитными частицами.

На фотографиях (Рис. 21), полученных мной на отражающем оптическом микроскопе хорошо видна поверхность срезов феррогелей. Яркие, светящиеся точки – крупные частицы или обширные коллективы мелких частиц. Вокруг них видны небольшие полости, что говорит о чисто физическом креплении частиц к матрице, химически частицы и полимерная решетка не прореагировали. Также можно говорить о неоднородности распределения частиц по феррогелю, они присутствуют в виде больших агломераций - скоплений внутри.

2.5 Полиакриламидный гидрогель

Химическая формула полиакриламида:



Полиакриламидный гидрогель, в отличие от агарозного гидрогеля, может обратимо изменять свой объём при высыхании/набухании в воде.

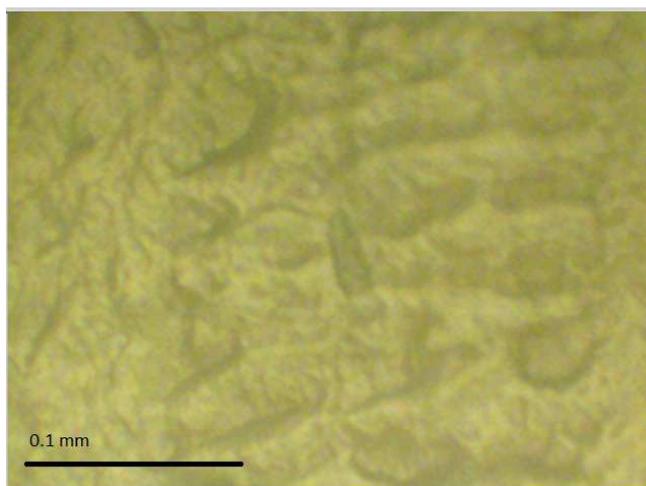


Рис.22. Снимок полиакриламидного гидрогеля без ферромагнитных частиц.

Магнитный гидрогель полиакриламида получали сополимеризацией акриламида с N,N'-метилден-бис-акриламидом в водном растворе с добавлением магнитных частиц. В воду насыпалось 10% массовой концентрации смеси порошков акриламида с N,N'-метилден-бис-акриламидом в соотношении 19:1. Дожидались полного растворения, после чего насыпалось 10% или 20% массовой концентрации магнитных частиц (Fe 300 Å). Диспергировали полученный раствор с помощью диспергатора Импульс УЗГ-100. После чего в полученный раствор добавляли инициатор, в качестве которого использовали окислительно-восстановительную систему персульфат аммония – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин. Массовая концентрация инициатора в растворе не превышала 0.5%. После добавления инициатора в раствор сополимеризация акриламида с N,N'-метилден-бис-акриламидом происходила примерно в течении 20 секунд, что не позволяло выпасть магнитным частицам в осадок.

При создании анизотропных экспериментальных образцов был замечен интересный феномен: при включенном магнитном поле полимеризация происходила гораздо быстрее – в течение 3-5 секунд после введения инициатора в раствор.

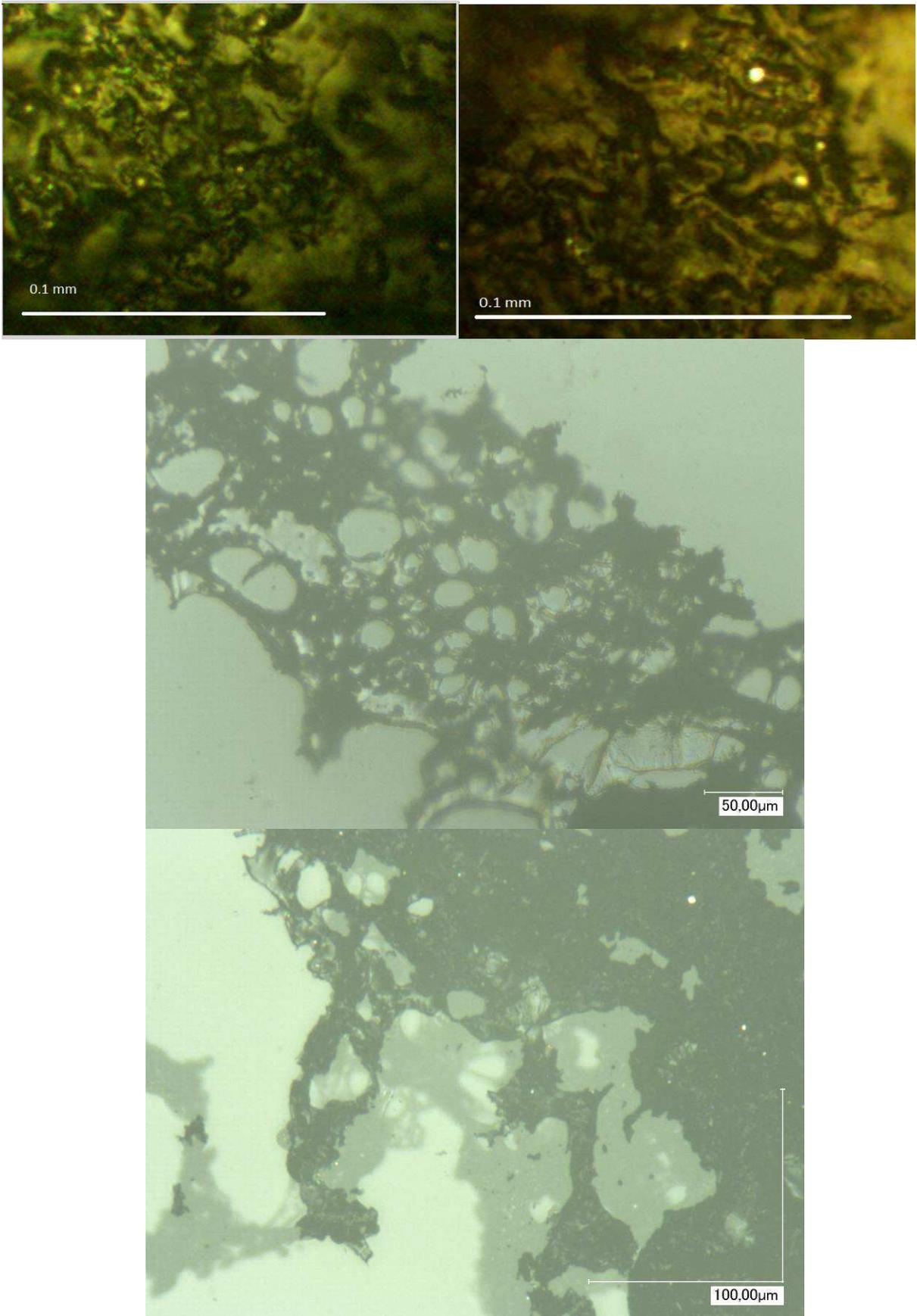


Рис.23. Снимки поверхности (сверху) и просвета (снизу) изотропных образцов полиакриламидного гидрогеля с ферромагнитными частицами.

На верхних двух снимках (Рис.23) поверхности среза феррогеля видно, что агломерации частиц (яркие светлые точки, отражающие свет, испускаемый осветительной лампой микроскопа) распределены довольно хаотично, нет присутствия никаких более-менее определенных структур. Можно заметить, что агломерации частиц пытаются сгруппироваться в еще большие кластеры, и области, насыщенные ферромагнитным наполнителем соседствуют с областями стандартной полимерной матрицы без встроенных в нее частиц. Это может быть вызвано недостаточной дисперсией феррогелей на стадии синтеза, однако высокая повторяемость данного явления на других подобных снимках скорее говорит о закономерности. Также стоит отметить равномерное изменение цвета гидрогелей от светлого к темному, в направлении от кластеров ферромагнитных частиц к областям гидрогеля без ферромагнитных частиц. Это может указывать на равномерное растворение по всей структуре феррогеля углеродных соединений, в небольшом количестве присутствующих во взвеси ферромагнитного порошка.

На двух нижних снимках (Рис.23) просвета микросреза феррогеля хорошо видно общее внутреннее устройство изученных образцов. Так, темные области – области занятые ферромагнитным наполнителем, связанным с полимерной матрицей. Эллипсоидные пустоты внутри микросреза – области, которые были заняты водой (в ходе приготовления микросрезов она испарилась). Тонкие, белесые, полупрозрачные структуры вокруг некоторых пустот – остатки изначальной, чистой полимерной матрицы, без ферромагнитного наполнителя. Также можно сказать о хаотичности распределения частиц, однако стоит отметить кластеризацию или зернистость внутренней структуры.

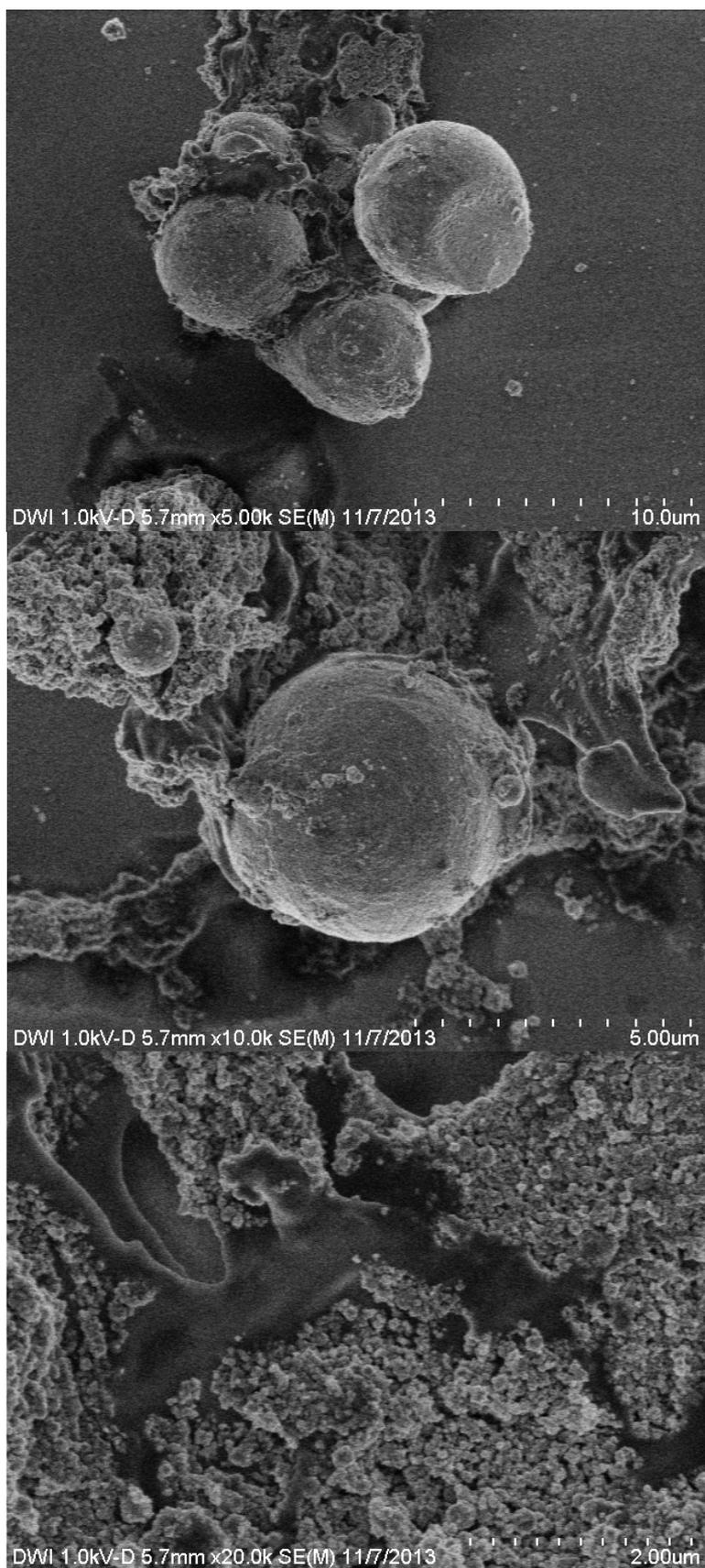


Рис.24. Фотографии поверхности изотропных образцов полиакриламидного гидрогеля с ферромагнитными частицами, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Сканирующая электронная микроскопия (Рис.24) позволила ближе взглянуть на отдельный ферромагнитный кластер в магнитном феррогеле. Большие сферические объекты на фотографиях и есть те самые крупноразмерные частицы, которые мы видели как яркие точки на рисунке 23. По своей структуре они являются (как было выяснено в разделе 2.2) кристаллами чистого железа, поверхность которых представляет собой оксиды или карбиды железа (соединениями железа с кислородом и углеродом соответственно). Именно они вносят основной вклад в общую массу ферромагнитного наполнителя и являются основным источником магнитных свойств полученного материала.

Как видно на первых двух фотографиях, крупные частицы образуют большие кластеры, объединяясь между собой или вместе с более мелкодисперсной составляющей ферромагнитного порошка.

На третьей (нижней) фотографии мы видим несколько агломераций мелкодисперсной фазы ферромагнитного наполнителя внутри феррогеля. Хорошо видно, как светлые, зернистые области магнитного порошка разделены однородной темной массой полимерной основы материала. Тем не менее все агломерации соединены между собой, что должно усиливать магнитные свойства.

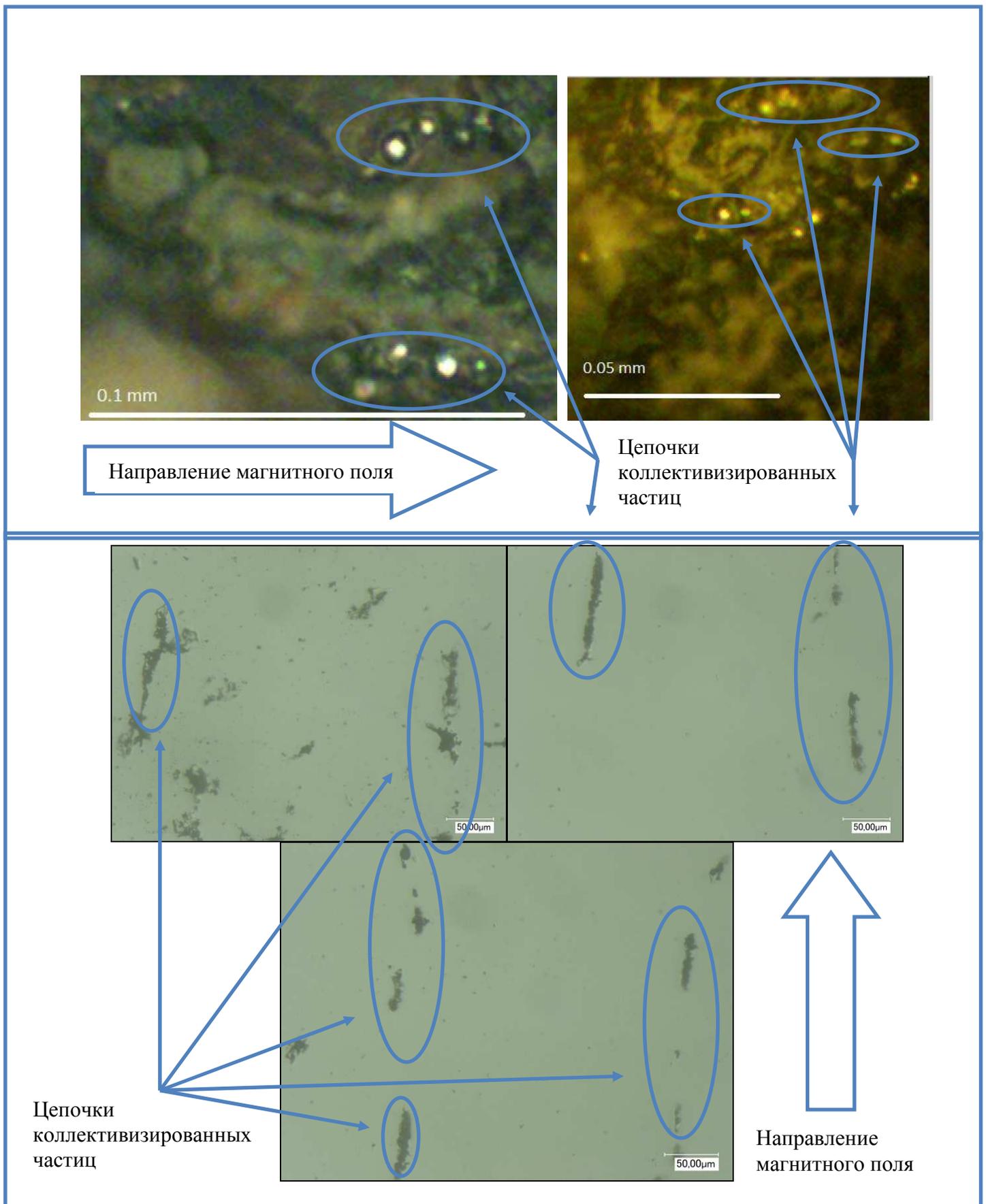
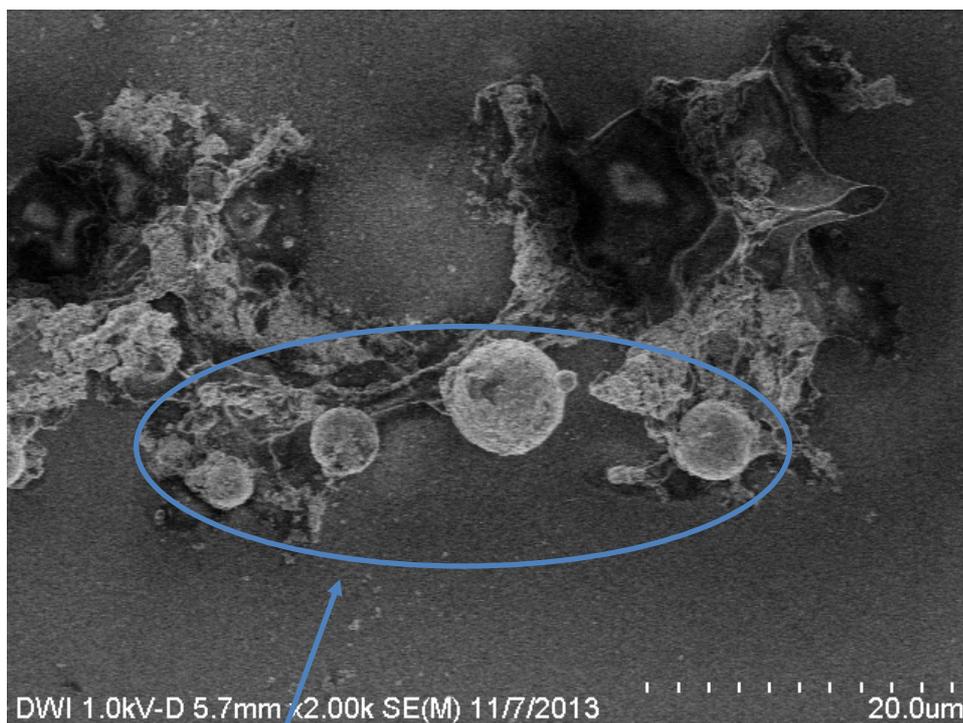


Рис.25. Фотографии поверхности (сверху) и просвета (снизу) анизотропных образцов полиакриламидного гидрогеля с ферромагнитными частицами.

При анализе снимков анизотропных образцов, полученных мной при помощи оптической микроскопии (Рис.25), сразу становятся заметны структуры, имеющие вид цепочек. На первых двух фотографиях хорошо видны отличия от предыдущих микроскопических снимков поверхности. Теперь распределение крупных агломераций частиц по поверхности полимера (ярких точек, отражающих свет) нельзя назвать чисто хаотическим. Налицо образование ими линейных структур, вытянутых вдоль формирующего поля, приложенного в момент синтеза феррогелей.

Но если на верхних трех снимках структуризацию частиц можно назвать условной или незначительной, то на нижних трех снимках с рисунка 25 (полученных мной с микросреза толщиной ~500 нм) вся структура образца представлена цепочками из ферромагнитных частиц. Стоит отметить, что цепочки не скреплены между собой в отличие от того, что можно было наблюдать на снимке просветного микроскопа, полученного от изотропного образца. Этот факт может существенно влиять как на механические, так и на магнитные свойства материалов, в случаях приложения сил перпендикулярно или параллельно оси анизотропии (направления упорядочивания частиц).

Также на нижних фотографиях наблюдается явление отдаления участков образца друг от друга. В частности это выражается в том, что большую часть снимков занимает вода (зеленоватый фон фотографий) с мелкими черными точками неприкрепленных к цепочкам частиц. Это связано с приготовлением образцов для микроскопии. Так микросрез, полученный на установке PowerTome XL, «подцепляется» специальным лассо с каплей воды и затем наносится на предметное стекло. Этот процесс значительно увеличивает концентрацию воды в наблюдаемом объекте. Но если для изотропного образца это не критично (частицы скреплены в крупные кластеры, которые удобно рассматривать по отдельности), то в случае анизотропного образца относительно небольшие и слабо связанные цепочки из ферромагнитных частиц разносятся друг от друга на существенное расстояние.



Цепочки
коллективизированных
магнитных частиц

Направление формирующего магнитного поля

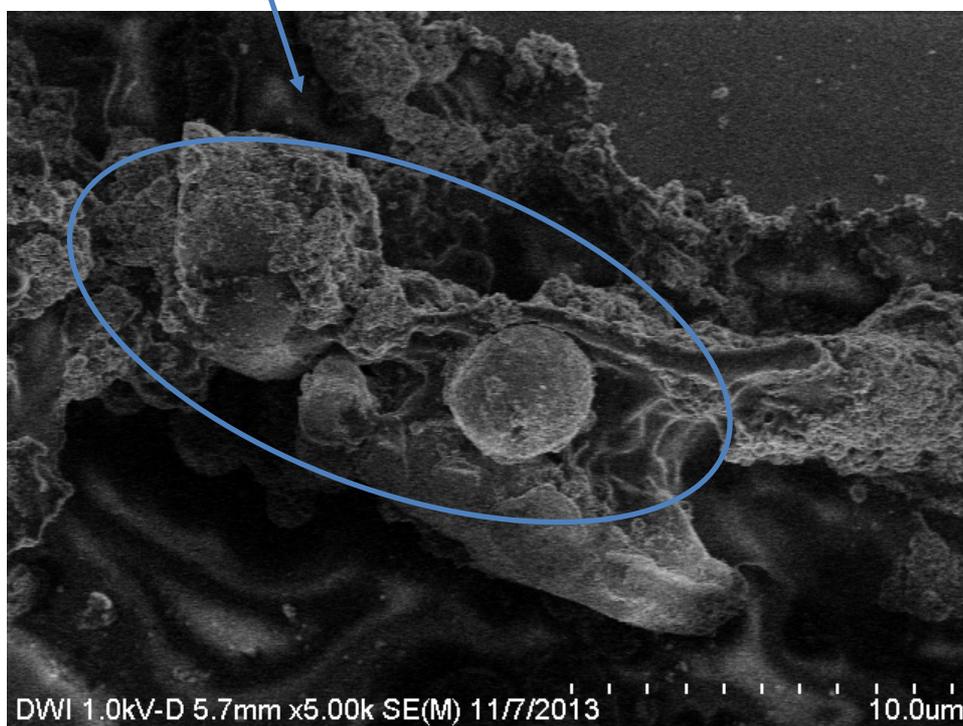


Рис.26. Фотографии поверхности анизотропных образцов полиакриламидного гидрогеля с ферромагнитными частицами, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Цепочки, которые можно было наблюдать в просветном изображении микросреза анизотропного образца, также было решено изучить под сканирующим электронным микроскопом (Рис. 26). На верхней фотографии в крупном разрешении хорошо видна одна из таких цепочек. Так видно, что цепочка состоит из нескольких крупных сферических железных кристаллов, образующих своим положением линию, и ансамблей мелкодисперсных частиц, окружающих их.

Можно заметить, что все частицы связаны между собой полимерной матрицей гидрогеля, которая занимает на фотографиях относительно мало места ввиду высыхания. На нижней фотографии видно, как длинная, тонкая полимерная трубочка скрепляет между собой две крупных частицы. Далее на ней же расположены комочками небольшие ансамбли мелкодисперсных частиц.

Очевидно, что из-за упругих свойств полимерной матрицы такая система может сжиматься до полного соприкосновения больших частиц, что должно вызывать резкое увеличение магнитных свойств.

2.6 Магнитные свойства

Были получены полевые зависимости намагниченности для анизотропных и изотропных образцов, сделанных с применением различных типов частиц. В данном эксперименте поле, создаваемое гистографом, совпадало с направлением анизотропии экспериментальных образцов. Как видно из графиков, для образцов на основе железных частиц размером 300\AA (Рис. 27) анизотропия не изменила величины намагниченности насыщения, однако изменился наклон кривой намагничивания: она стала круче подниматься вверх. Есть мнение, что это связано с тем, что частицам не потребовалось менять своего положения или выстраиваться вдоль силовых линий, так как это уже было сделано на стадии создания образца.

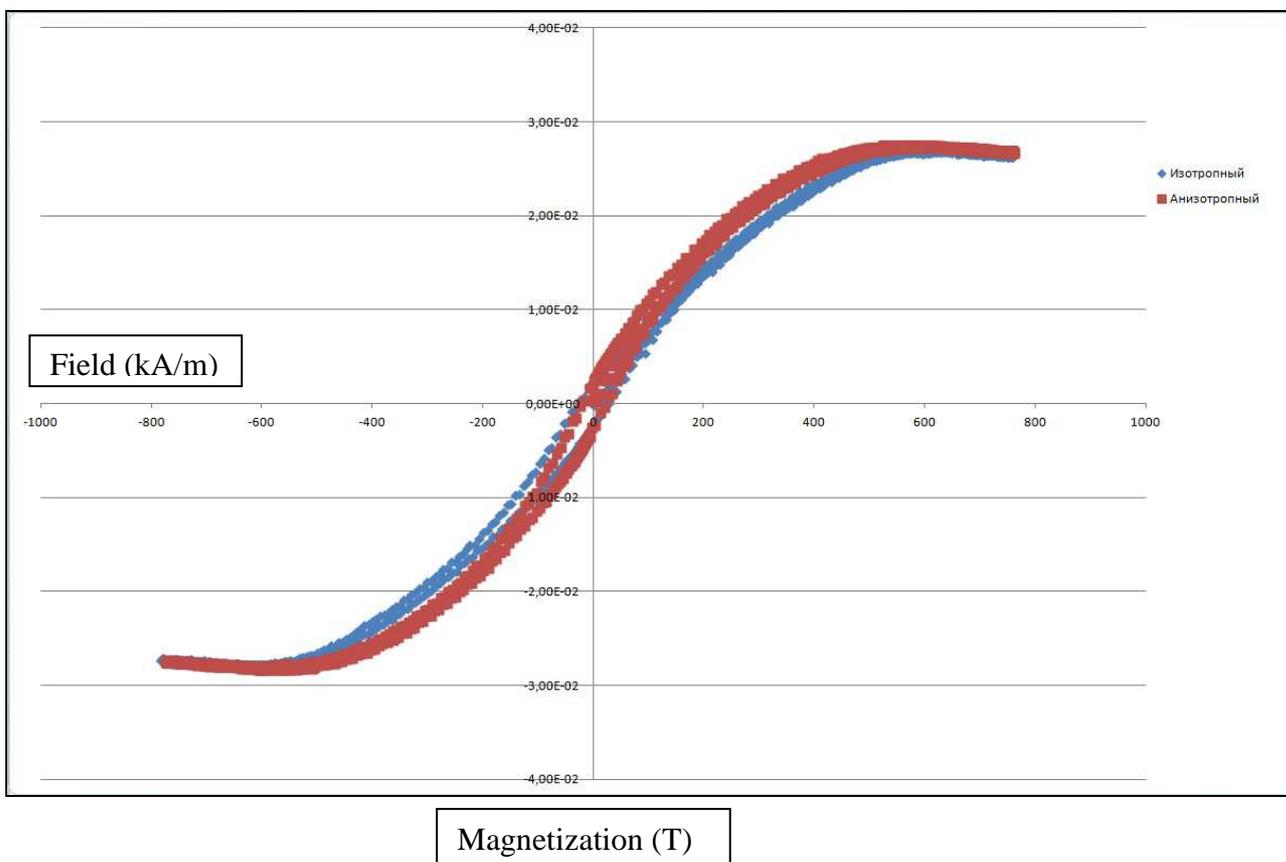


Рис.27. Полевые зависимости намагниченности для изотропного и анизотропного образцов. Красным обозначен анизотропный образец, синим - изотропный.

Кроме того, для отдельного исследования был создан кубический образец. Для него были также исследованы полевые зависимости намагниченности параллельно и перпендикулярно направлению анизотропии. В случае параллельного приложения поля гистографа был отмечен рост намагниченности насыщения, а также увеличение крутизны подъема кривой (Рис.28).

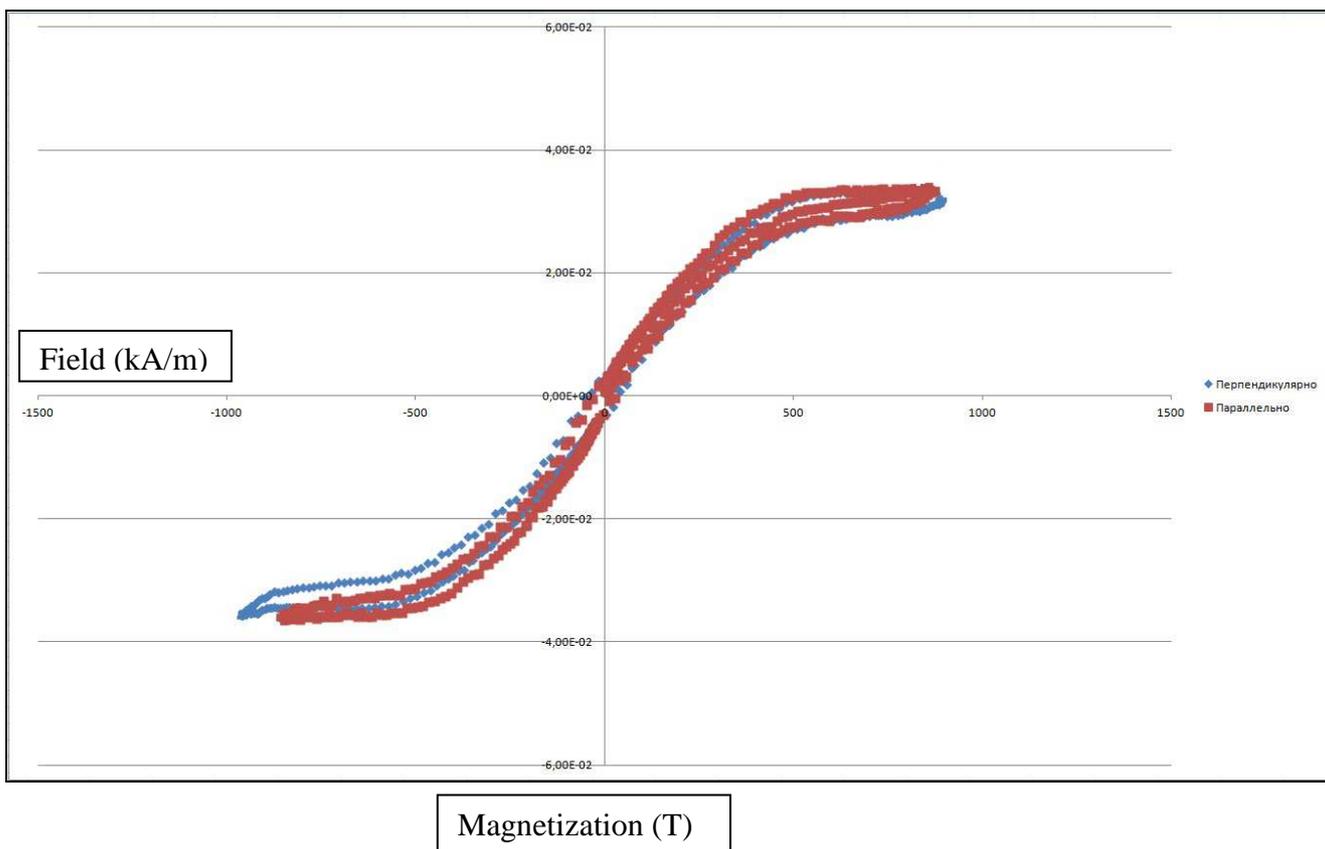


Рис.28. Полевые зависимости намагниченности для случаев приложения поля параллельного и перпендикулярного направлению анизотропии. Красным обозначено параллельное приложение поля, синим - перпендикулярное.

Магнитные свойства гидрогелей на основе магнетита с применением поверхностно активных веществ несколько отличаются от свойств уже изученных нами образцов (Рис.29). Одновременно с уменьшением величины намагниченности насыщения значительно возросла остаточная намагниченность. Материал стал более магнито жестким.

Кроме того на полевых зависимостях для 5% образцов феррогелей можно заметить загиб кривой вниз при высоких значениях поля. Это может быть вызвано диамагнетизмом, присущим полимерной матрице гидрогеля и воде, наполняющей ее, которые уменьшают объемную намагниченность образца после достижения ферромагнитными частицами намагниченности насыщения.

В целом же магнитные свойства новых гидрогелей весьма неоднозначны. Это может быть связано с низкой концентрацией частиц в образцах, малым количеством созданных образцов и существенными структурными различиями между ними (в данном случае преследовалась цель отработать их синтез и проверить возможность его проведения без использования тех или иных реагентов). Однако, уже полученные результаты говорят о новых образцах как о представляющих несомненный интерес для дальнейшего исследования.

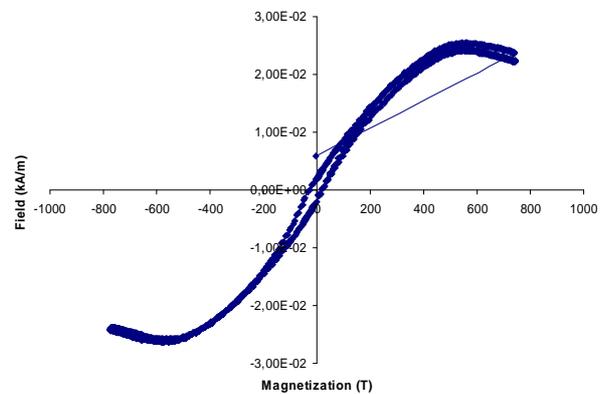
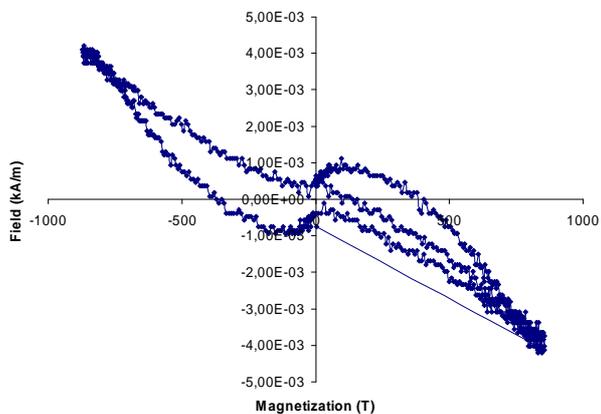
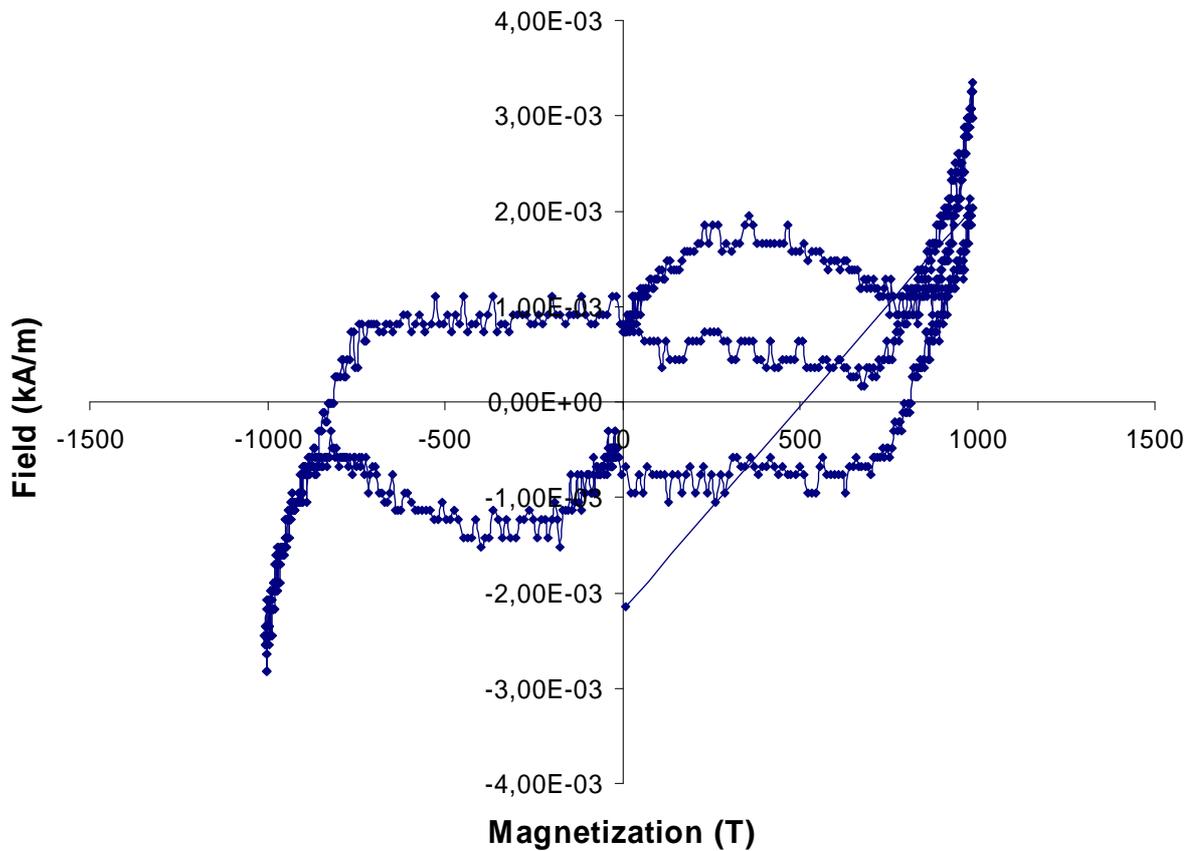


Рис.29. Полевые зависимости намагниченности для 10% образца на основе магнетитных магнитных частиц (сверху), для 5% образцов на основе магнетитных(слева) и 5% образцов на основе железных(справа) магнитных частиц.

§3 Основные результаты

- 1. Установлены химический состав, размеры и форма ферромагнитных частиц, используемых как наполнители при создании магнитных гидрогелей.**
- 2. Предложены и синтезированы доработанные варианты ферромагнитных частиц на основе магнетита с применением ПАВов, проведено сравнение доработанных частиц с изначальными, показана перспектива применения новых частиц для улучшения свойств исследуемого материала.**
- 3. Освоены методики создания магнитных гидрогелей на основе агарозы и полиакриламида, эмпирически установлена критическая концентрация частиц, которую способна нести полимерная матрица гидрогеля, доработан химический состав феррогелей на основе полиакриламида.**
- 4. Выполнена визуализация структуры феррогелей высокого разрешения, проведен сравнительный анализ изотропных и анизотропных образцов на предмет распределения ферромагнитных частиц в полимере.**
- 5. Исследованы магнитные характеристики приготовленных феррогелей, подтверждено влияние структурной анизотропии и химического состава, в том числе и замена наполняющих полимер ферромагнитных частиц, на магнитные свойства.**

Список литературы

- [1] Genovéva Filipcsei, Ildikó Csetneki, András Szilágyi, Miklós Zrínyi; Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites.; *Adv Polym Sci* (2007) 206: 137–189.
- [2] Miklós Zrínyi; Colloidal particles that make smart polymer composites deform and rotate. ; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 382 (2011) 192–197.
- [3] Tamas Gyenes, Viktoria Torma, Benjamin Gyarmati, Miklós Zrínyi; Synthesis and swelling properties of novel pH-sensitive poly(aspartic acid) gels. ; *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 733–744.
- [4] Zsolt Varga, Genovéva Filipcsei, Miklós Zrínyi; Smart composites with controlled anisotropy.; *Polymer* 46 (2005) 7779–7787.
- [5] Zsolt Varga, Genovéva Filipcsei, Miklós Zrínyi; Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus.; *Polymer* 47 (2006) 227–233.
- [6] Rebeca Hernández, Vanessa Zamora-Mora, María Sibaja-Ballester, José, Vega-Baudrit, Daniel López, Carmen Mijangos; Influence of iron oxide nanoparticles on the rheological properties of hybrid chitosan ferrogels; *Journal of Colloid and Interface Science* 339 (2009) 53–59.
- [7] E. Goiti, M.M. Salinas, G. Arias, D. Puglia, J.M. Kenny, C. Mijangos; Effect of magnetic nanoparticles on the thermal properties of some hydrogels.; *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 2198e2205.
- [8] Yi Han, Wei Hong, Leann Faidley; Coupled magnetic field and viscoelasticity of ferrogel; *International Journal of Applied Mechanics*, Vol. 3, No. 2 (2011) 259–278.
- [9] S. Abramchuk, E. Kramarenko, G. Stepanov, L. V. Nikitin, G. Filipcsei, A. R. Khokhlov and M. Zrínyi; Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: Part I. Preparation and characterization of the elastic materials.; *Polym. Adv. Technol.* 2007; 18: 883–890
- [10] S. Abramchuk, E. Kramarenko, D. Grishin, G. Stepanov, L. V. Nikitin, G. Filipcsei, A. R. Khokhlov and M. Zrínyi; Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: part II. Material behavior in a magnetic field.; *Polym. Adv. Technol.* 2007; 18: 513–518;

- [11] Varga Z, Filipcsei G, Zrínyi M (2006) *Polymer* 47(1):227;
- [12] Carlson JD, Jolly MR (2000) *Mechatronics* 10:555
- [13] Ginder JM, Davis LC (1994) *Appl Phys Lett* 65(26):3410
- [14] Ginder JM, Nichols ME, Elie LD, Tardiff JL (1999) *Proc SPIE* 3675:131
- [15] Ginder JM, Clark SM, Schlotter WF, Nichols E (2002) *Int J Modern Phys B* 16:17:18:2412
- [16] Nikitin L, Stepanov G, Mironova L, Samus A (2003) *J Mag Mag Mater* 258 259:468
- [17] Nikitin L, Mironova L, Kornev K, Stepanov G (2004) *Polym Sci A* 46(3):301
- [18] Nikitin L, Stepanov G, Mironova L, Gorbunov A (2004) *J Mag Mag Mater* 272–276:2072
- [19] Abramchuk S, Grishin D, Kramarenko E, Stepanov G, Khokhlov A (2006) *Polym Sci A* (in press)
- [20] Rosenweig RE (1985) *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge
- [21] Berkovsky BM, Bashtovoy V (eds) (1996) *Magnetic fluids and applications handbook*. Begell House, New York
- [22] Néel L (1949) *Geophys A* 5:99
- [23] Nikitin L.V., Kornev K.G., Mironova L.S. // *Abstrs Int. Conf. on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics*. Moscow, 1998. P. 264.
- [24] Nikitin L.V, Mironova L.S, Kornev K.G, G.V.Stepanov G.V, Samus A.N. The magnetodeformational effects and other properties of magnetoelastics. *Proceedings of MISM, Moscow, part 2, (1999) p.231-234.*
- [25] Carlson J.D., Jolly M.R. A model of the behaviour of magnetorheological materials. *Smart Mater. Struct.*, 5, (1996) pp.607–614
- [26] Davis L.C. Model of magnetorheological elastomers. *J. Appl. Phys.*, 85, (1999) pp.3348–3351
- [27] Кудрявцев Д. Исследование процессов структурирования магнитных частиц в суспензиях и магнитоэластиках. *Дипломная работа, 2006.*

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю Льву Васильевичу Никитину за предоставленную тему, внимание и поддержку в работе.

Также хотелось бы поблагодарить аспиранта Гладкова Алексея за неоценимую помощь в работе, проведенную вне стен физического факультета.

Отдельно хочется высказать благодарность Перову Николаю Сергеевичу за помощь с проектом исследований и организационную поддержку, без которой они были бы невозможны.

Кроме того хочу поблагодарить сотрудников кафедры Магнетизма, не раз выручавших меня за время обучения, а также персонал института DWI, помогавший мне с исследованиями в новой для себя области.