

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. Ломоносова

Физический факультет

Кафедра магнетизма

**Исследование свойств магнитоупругих материалов в
переменных магнитных и электрических полях**

**Дипломная работа
студента 6 курса
кафедры магнетизма
*Харитонов Алексей Сергеевич***

**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 СОЗДАНИЕ МАГНИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ	- 5 -
1.2 СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ.....	- 7 -
§2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	- 13 -
2.1. СОЗДАНИЕ ОБРАЗЦОВ МАГНИТНОГО ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГИДРОГЕЛЯ.....	- 13 -
2.2. МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ.....	- 15 -
§3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	- 18 -
3.1. ИЗМЕРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	- 13 -
3.2. МАГНИТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ.....	- 15 -
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....	- 31 -
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	- 32 -

Введение

Материалы, физические свойства которых могут быть изменены путем приложения магнитных полей, принадлежат к определенному классу интеллектуальных материалов. Семейство "умных" магнитных материалов включает в себя магнитные жидкости, магнито-реологические жидкости, магнитные гели и магнитные эластомеры. Настоящая работа посвящена исследованию магнитных и механических свойств магнитных гидрогелей в магнитных полях.

Гидрогели - дисперсные системы, состоящие главным образом из воды и эластичной полимерной сетки, придающей им механические свойства твёрдых тел. В отличие от обычных гидрогелей магнитные гидрогели обладают магнитными свойствами, присущими ансамблям мелких магнитных частиц, и представляют собой полимерную матрицу геля, в которую внедрены мелкие магнитные частицы. Уникальность этих материалов состоит в том, что свойства полимерной матрицы могут быть значительно изменены в зависимости от большого числа внешних условий, таких как внешнее магнитное поле, степень высыхания, температура, кислотность среды.

Магнитные 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, магнитных сердечников, и в качестве соединительных и крепежных элементов во многих областях. Эти традиционные магнитные эластомеры обладают низкой гибкостью и практически не изменяют своих размеров, формы или упругих свойств 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) [1-6].

Несмотря на то, что магнитные гидрогели являются новыми материалами, уже имеются предложения по их использованию. Предлагается использовать их в качестве новых композиционных материалов, элементов датчиков влажности и новых устройств в медицине.

Настоящая работа посвящена исследованию магнитных и механических свойств магнитных гидрогелей в магнитных полях. Кроме того в работе изучалось влияние массовой концентрации магнитных частиц на магнитные и механические свойства образцов магнитных гидрогелей. Проведены исследования зависимости магнитных свойств от высыхания образцов.

§1. Литературный обзор

1.1 Создание магнитных гидрогелей

Подготовка магнитных гелей и эластомеров аналогична приготовлению других полимерных сетей, загруженных наполнителем. Создание магнитных гидрогелей происходит путем осаждения мелких ферромагнитных частиц 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 :

- изотропные композиты с равномерным пространственным распределением частиц наполнителя;
- анизотропные композиты, которые обычно характеризуются одноосным упорядочением частиц наполнителя.

В то время как для изотропных образцов при создании не нужно прикладывать магнитное поле, анизотропные образцы следует подготавливать в магнитном поле. При приложении магнитного поля магнитные частицы уже на стадии формирования образца выстраиваются в цепочки, что впоследствии весьма существенно отражается не только на магнитной анизотропии, но и на механических свойствах, а также на кинетике набухания или высыхания образца [1,2,3].

Работ по созданию магнитных гелей относительно немного, что в основном объясняется сложностью их создания. Кроме того, сложно достичь больших концентраций магнитных частиц в гелях, так как присутствие магнитной компоненты существенно осложняет полимеризацию [4].

Работы [1,2,3] посвящены изучению свойств магнитных гелей, представляющих собой полимеры с поперечными молекулярными связями, заполненные магнитными частицами. Гели были созданы на основе клея ПВА, растворённого в воде, с диспергацией магнитных частиц среднего размера примерно 10 нм.

В работе [4] были созданы магнитные гидрогели на основе агарозы, плюроника и полиакриламида и определены критические массовые концентрации магнитных частиц, при которых происходит образование этих магнитных гидрогелей. Опыт показал, что массовая концентрация магнитных частиц не должна превышать некоторое критическое значение - в противном случае полимеризации матрицы не происходит.

В работе [5] для создания магнитных полиакриламидных гидрогелей гель помещался в магнитную жидкость и пропитывался ею, но при данном методе лишь тонкий слой геля включал в себя магнитные компоненты. Также стоит отметить работу по созданию и исследованию магнитных гелей на желатиновой основе [6].

1.2 Свойства магнитных гидрогелей

В феррогелях и эластомерах магнитные частицы прикреплены к гибкой полимерной сетке. С магнитной точки зрения, магнитный композит является разбавленным ансамблем невзаимодействующих магнитных моментов. При повышенных температурах магнитный композит должен показать суперпарамагнитное поведение [1]. 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, таким образом, композит обычно не имеет остаточной намагниченности. Как только прикладывается внешнее поле, магнитные моменты имеют тенденцию выстраиваться вдоль поля и создавать объемную намагниченность, M :

$$M = \frac{\langle \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \rangle}{H} = M_s \langle \cos\theta \rangle \quad (1), \text{ где } \theta - \text{ угол между направлением}$$

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 напряжённости магнитного поля все частицы в конечном итоге разворачивают свои моменты вдоль направления поля, и, как следствие, достигается намагниченность насыщения. Для создания гидрогелей с наиболее пригодными для практических приложений магнитными свойствами необходимо в качестве наполнителя использовать однодоменные частицы.

Если поле выключается, магнитные дипольные моменты возвращаются к случайному порядку, и, таким образом, снижается объемная намагниченность образца. В зависимости от температуры и размера частиц существуют два механизма для релаксации намагниченности:

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

2) релаксация Нееля, при которой вращение магнитных моментов происходит внутри частиц (механизм Нееля может быть описан другим временем релаксации, τ_N).

В феррогелях и эластомерах магнитные частицы обычно удерживаются гибкой 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. Ферромагнитные свойства ухудшаются с ростом температуры 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 [2].

Магнитное поведение суперпарамагнитных материалов может быть описано функцией Ланжевена. Предполагая намагниченность отдельных частиц в геле равной намагниченности насыщения чистого ферромагнитного материала, можно выразить намагниченность M композита в присутствии внешнего поля следующим образом:

$M = \Phi_m M_s L(\xi) = \Phi_m M_s (\coth \xi - 1/\xi)$ (2), где Φ_m отвечает за объемную долю магнитных частиц в геле, а параметр ξ функции Ланжевена $L(\xi)$ определяется как

$$\xi = \frac{mH}{k_B T} \quad (3), \text{ где } m - \text{ магнитный момент наноразмерных магнитных}$$

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 или если направление намагниченности в пределах фиксированной частицы закреплено, но допускается вращения частиц в композите.

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 1 показана типичная кривая намагниченности феррогеля.

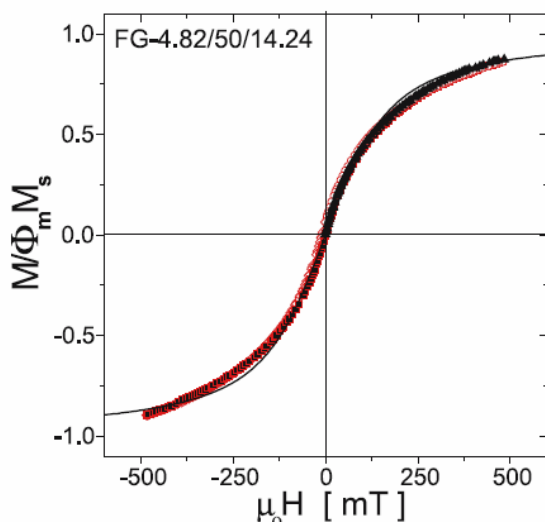


Рис. 1. Типичная кривая намагниченности феррогеля [1].

На основе этой кривой можно заключить, что в пределах экспериментальной точности петли гистерезиса не наблюдаются. Этот факт

говорит о том, что, как правило, в феррогелях нет остаточной намагниченности при комнатной температуре.

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 подходом Ланжевена, показанным сплошной линией на рисунке.

В работе [10] исследовались магнитные свойства магнитоэластиков. Магнитоэластики имеют схожие с магнитными гидрогелями магнитные свойства. Было установлено, что свойства магнитоэластика определяются наполняющим его магнитным порошком. Если магнитным наполнителем в магнитоэластике является магнитный порошок, обладающий гистерезисом, то и магнитоэластик обладает гистерезисом. Также было замечено, что на порошках с безгистерезисной петлей перемагничивания после их введения в магнитоэластик наблюдалось заметное "расхлопывание" петли гистерезиса, то есть восходящая ветвь петли гистерезиса идет ниже нисходящей. В статье было высказано предположение, что это явление связано со структурированием магнитных частиц в магнитном поле и значительными временами релаксации этих структурированных состояний. Также помимо гистерезиса намагниченности в магнитоэластиках наблюдался гистерезис напряжений.

Множество работ посвящено математическому моделированию магнитных гидрогелей. В ранних работах применялись подходы, которые рассматривают магнитное поле отдельно от поля деформаций [2], но совсем недавно в полной мере были разработаны нелинейные теории поля, рассматривающие магнитное поле и поле деформаций совместно [11]. В этих теориях рассматривается влияние магнитного поля на характер возникающих упругих деформаций. Свойства материала описываются

свободной энергетической функцией деформации и магнитного поля. Также в работах [11,12] были разработаны теории для численного решения краевых задач со сложной геометрией. Выявлено, что упругой теории недостаточно для описания динамических характеристик вязкоупругого феррогеля, так как в основном из-за вязкоупругости полимерных матриц ответные реакции феррогелей часто зависят от скорости, как показано в различных экспериментах [3,13]. Очень мало исследований было проведено по моделированию вязкоупругого поведения феррогелей. В некоторых моделях используются комбинации линейных пружин и амортизаторов для соответствия динамическим характеристикам переменных магнитных полей феррогелей [3,13]. Без всеобъемлющей теории поля эти модели применимы только для одномерных малых деформаций.

В работе [14] на основе нелинейной теории поля создана модель, которая полностью связывает большие неупругие деформации и магнитные поля в феррогеле. Проведено моделирование феррогеля в трех стандартных типах магнитных полей: квази-однородном, неоднородном и переменном неоднородном. В квази-однородном магнитном поле феррогель вытягивается вдоль направления поля. В неоднородном поле феррогель вытягивается в сторону области высшего градиента магнитного поля. В обоих случаях реакция вязкоупругого феррогеля зависит от скорости. Также в этой работе изучена динамическая реакция феррогеля в переменном неоднородном поле.

В работах [1, 2, 3] проводились исследования механических свойств изотропных и анизотропных магнитных гелей и эластиков. Выявлено, что в отсутствии внешнего магнитного поля изотропные образцы феррогеля не показывают анизотропных свойств, а образцы, приготовленные при равномерном магнитном поле показывают анизотропное поведение. Анизотропия проявляется в зависящем от направления модуле упругости. В работах показано, что пространственное распределение твердых частиц имеет решающее влияние на зависимость напряжения от деформации.

В отличие от изотропного образца, напряженно-деформационная зависимость анизотропных образцов может проявлять гистерезис.

Учитывая взаимное направление приложенной силы и магнитного поля, можно получить две экспериментальные ситуации: приложенная сила и магнитное поле перпендикулярны или параллельны друг другу. Было установлено, что модуль упругости магнитоэластиков и магнитных гелей может увеличиваться во внешнем магнитном поле. Этот эффект называется эффектом магнитного подкрепления, причем при приложении магнитного поля параллельно с направлением воздействия внешней силы наблюдается более сильный эффект магнитного подкрепления, чем при перпендикулярном направлении. Можно сделать вывод, что взаимные пространственные ориентации внешних сил, магнитного поля и частиц играют решающую роль в эффекте подкрепления. Также установлено, что чем больше концентрация магнитных частиц в образцах, тем сильнее проявляются их упругие свойства.

В работе [4] проведено исследование упругих свойств магнитных гидрогелей в различных постоянных магнитных полях. Показано, что зависимость напряжения сжатия от деформации имеет линейный характер в агарозном и полиакриламидном магнитных гидрогелях.

Хотелось бы также отметить, что кроме магнитных и механических свойств для магнитных гидрогелей проводятся и другие исследования, в том числе исследования кинетики набухания [7, 8, 9], а также изучение химического взаимодействия ферромагнитных наполнителей с эластичной матрицей [15].

Настоящая работа посвящена исследованию магнитных и механических свойств магнитных гидрогелей. Изучалось влияние внешнего магнитного поля на механические свойства образцов и влияние массовой концентрации магнитных частиц на их магнитные и механические свойства. Проведены исследования зависимости магнитных свойств от степени высыхания образцов, а так же повторяемость магнитных и механических свойств после высыхания и последующего восстановления в воде.

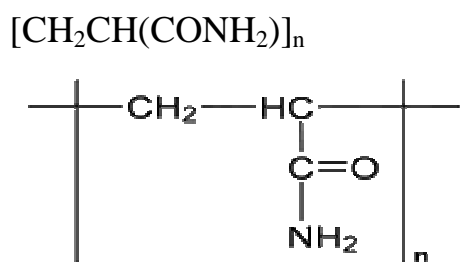
§2. Экспериментальная часть

2.1. Создание образцов магнитного полиакриламидного гидрогеля

В качестве образца для исследований был выбран гидрогель на основе полиакриламида, так как он обладает обратимыми упругими свойствами, необходимыми для исследования его механических свойств, то есть в отсутствие деформации восстанавливает свою первоначальную форму. Также он обладает хорошей повторяемостью образцов.

Процесс создания магнитных гидрогелей в данной работе состоял в том, что в матрицу полиакриламидного гидрогеля в процессе полимеризации внедрялись мелкие частицы железа со средними размерами 300Å.

Важным свойством полиакриламидного гидрогеля является то, что он может обратимо изменять свой объём при высыхании/набухании в воде. Химическая формула полиакриламида:



Магнитный гидрогель полиакриламида был получен сополимеризацией акриламида с N, N'-метилден-бис-акриламидом в водном растворе с добавлением магнитных частиц. В воду насыпали 10% массовой концентрации смеси порошков акриламида с N, N'-метилден-бис-акриламидом в соотношении 19:1. Дождались полного растворения, после чего засыпали 5%, 10%, 20% массовой концентрации магнитных частиц (Fe 300 Å). Диспергировали полученный раствор с помощью диспергатора Импульс УЗГ-100. После чего в полученный раствор добавили 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 течение 3 секунд, что не позволяло

выпасть магнитным частицам в осадок. Таким образом, получались образцы с однородным распределением магнитных частиц. В результате для исследований было создано три образца на базе полиакриламидного гидрогеля с различными массовыми концентрациями магнитных частиц: 5%, 10% и 20%. Было установлено, что при дальнейшем увеличении массовой концентрации магнитных частиц процесс полимеризации не происходит [4]. Образцы были выполнены в форме цилиндра с размерами: $r=1$ см, $h=2.5$ см.

Первоначальный состав полученных образцов магнитных гидрогелей:

Образец 1: сшитый полиакриламид 10%, Fe 300 Å 5%, 85% вода.

Образец 2: сшитый полиакриламид 10%, Fe 300 Å 10%, 80% вода.

Образец 3: сшитый полиакриламид 10%, Fe 300 Å 20%, 70% вода.

2.2. Методики измерений

2.2.1 Механические измерения

Механические свойства исследовались на установке, специально созданной для измерения деформационных свойств в постоянном магнитном поле. Указанная установка позволяла измерять зависимость напряжения от растяжения/сжатия образца, а также величину деформации кручения от момента крутящей силы.

Вид установки показан на рис. 2:

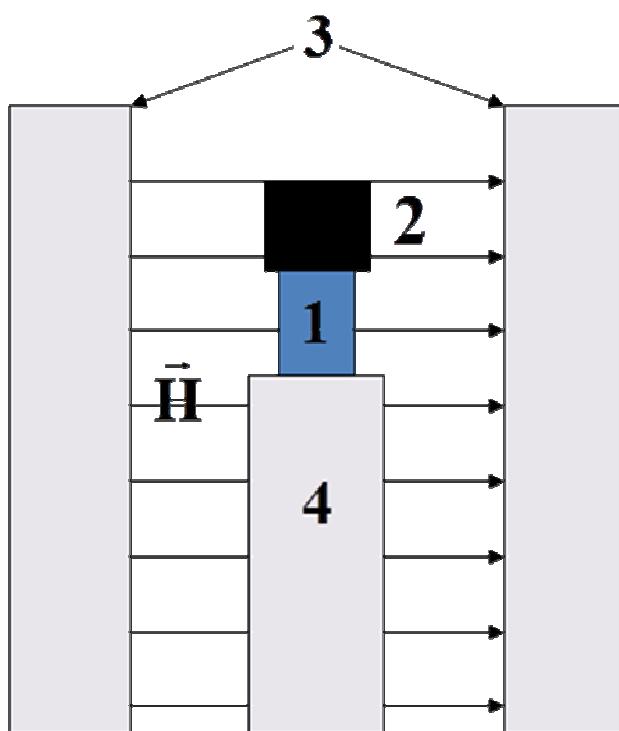


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения механических свойств гидрогелей (1 - образец магнитного гидрогеля, 2 - неферромагнитный груз, 3 - постоянные магниты, 4 - подставка).

Измерение деформаций проводилось при постепенном увеличении сил, действующих на образцы. При измерении величины деформации растяжения/сжатия под действием неферромагнитного груза на верхний торец образца действовала нормальная сила, при измерении величины деформации кручения - тангенциальная (нижний торец образца был жестко закреплен на подставке). Для создания крутящей силы была использована система блоков, которая позволила избавиться от вредоносной для

исследования деформации кручения деформации сдвига. Направления внешнего постоянного магнитного поля и сил, приложенных к образцу, показаны на рисунке 3.

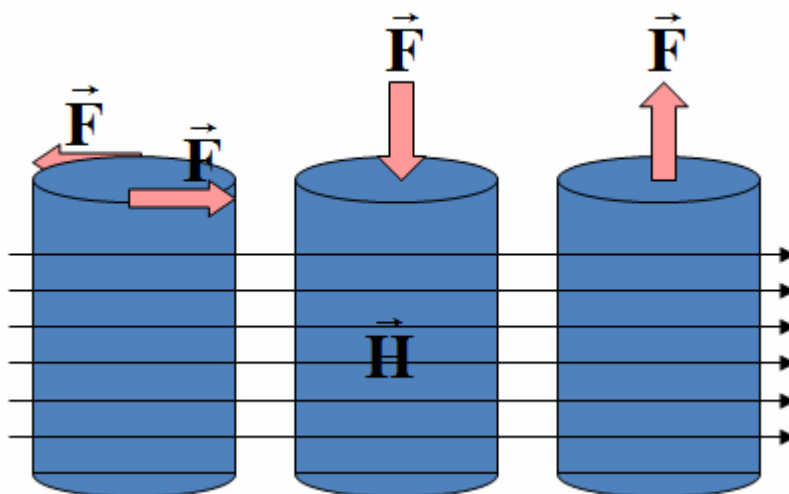


Рис. 3. Направление внешнего постоянного магнитного поля относительно приложенных к образцу сил при различных деформациях.

Для измерения величины деформации образцов был использован катетометр с погрешностью измерения длины 1 мкм. Размеры постоянных магнитов значительно превышали размеры исследуемых образцов, что позволяло считать внешнее магнитное поле однородным. Данная установка позволяла изменять величину внешнего постоянного магнитного поля посредством сближения/удаления постоянных магнитов. Постоянное магнитное поле измерялось датчиком Холла. Измерения проводились в диапазоне полей(1-50 мТл).

2.2.2 Магнитные измерения

Для измерения магнитных свойств магнитных гидрогелей в переменном внешнем магнитном поле использовался гистограф Brockhaus Messtechnik (рис. 4).



Рис. 4. *Гистограф.*

Измерения проводились по мере высыхания образцов. Масса гидрогелей измерялась на электронных весах. Линейные размеры измерялись штангенциркулем.

§3. Полученные результаты и их обсуждение

3.1. Измерения механических свойств

Для созданных образцов с массовыми концентрациями магнитных частиц 5%, 10% и 20% были проведены серии измерений их механических свойств. В результате были получены зависимости напряжений образцов от их деформации при растяжении, сжатии и кручении. Были построены графики зависимости напряжения от растяжения образцов с различными концентрациями магнитных частиц и в различных магнитных полях.

На рисунках 5, 6, 7 показаны зависимости напряжения образцов от деформации при напряжениях растяжения для образцов с различными массовыми концентрациями магнитных частиц 5%, 10% и 20% в различных внешних магнитных полях.

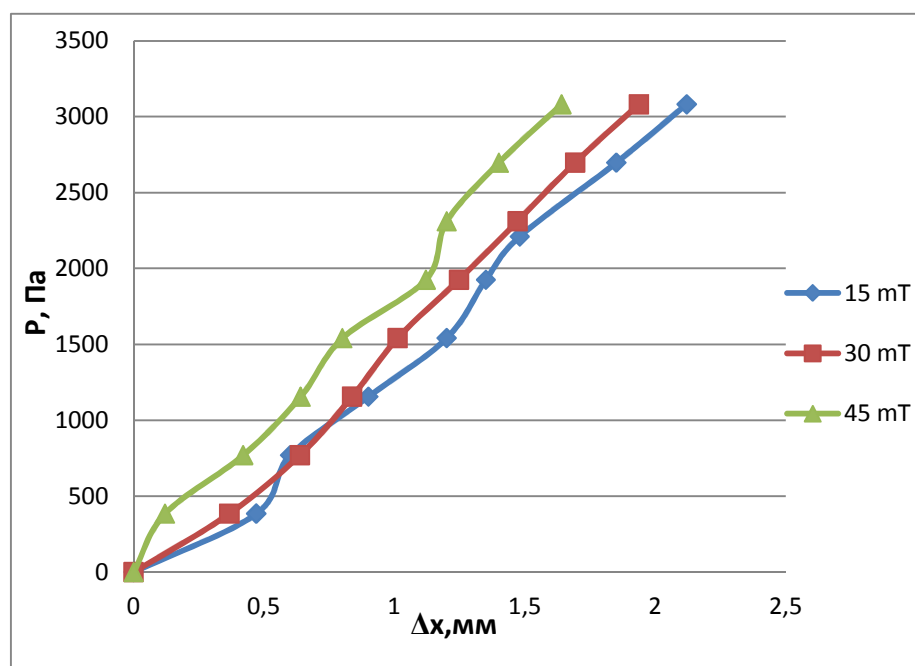


Рис. 5. Зависимость напряжения от растяжения образца с массовой концентрацией магнитных частиц 5%.

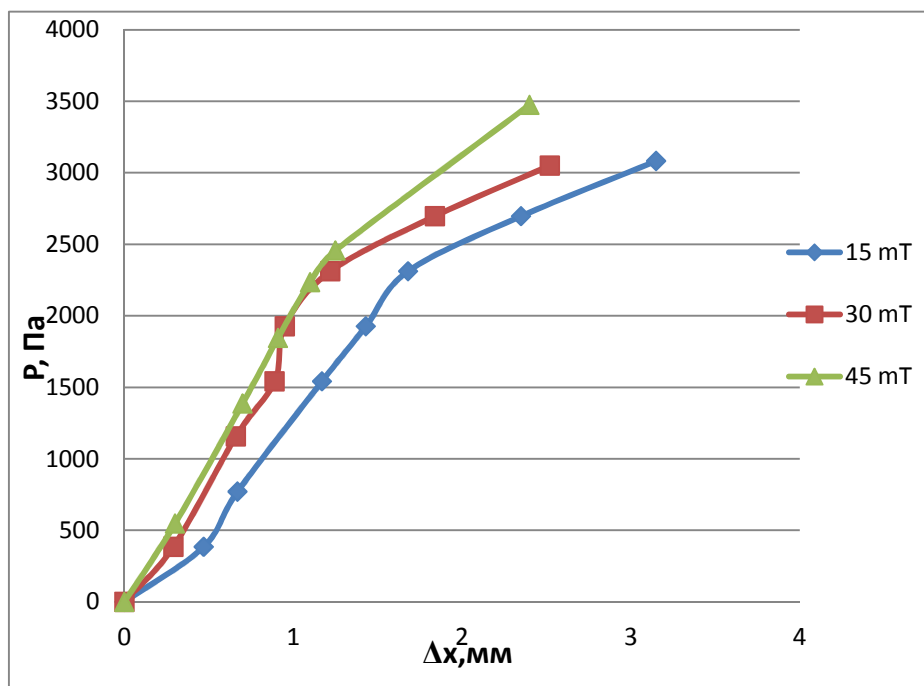


Рис. 6. Зависимость напряжения от растяжения образца с массовой концентрацией магнитных частиц 10%.

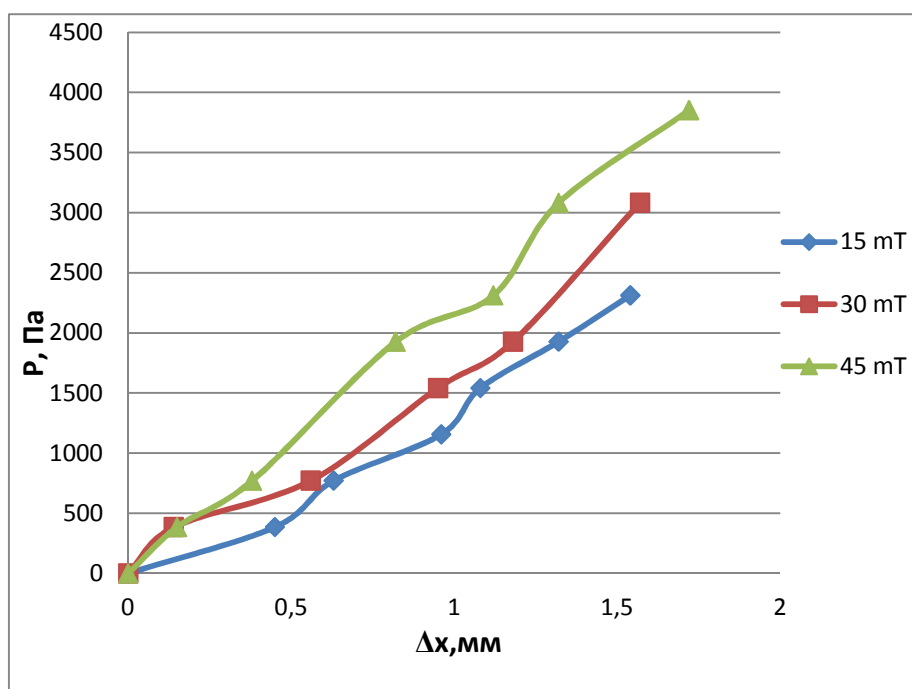


Рис. 7. Зависимость напряжения от растяжения образца с массовой концентрацией магнитных частиц 20%.

Из графиков 5, 6, 7 видно, что напряжение растет при увеличении деформации, причем зависимость в пределах погрешности можно считать линейной. Кроме того, можно отметить, что при приложении даже малых полей упругость образцов возрастает для всех изученных образцов.

На рисунках 8, 9, 10 показаны графики напряженности образцов от деформации при напряжениях сжатия для образцов с различными массовыми концентрациями магнитных частиц 5%, 10% и 20% в различных внешних магнитных полях.

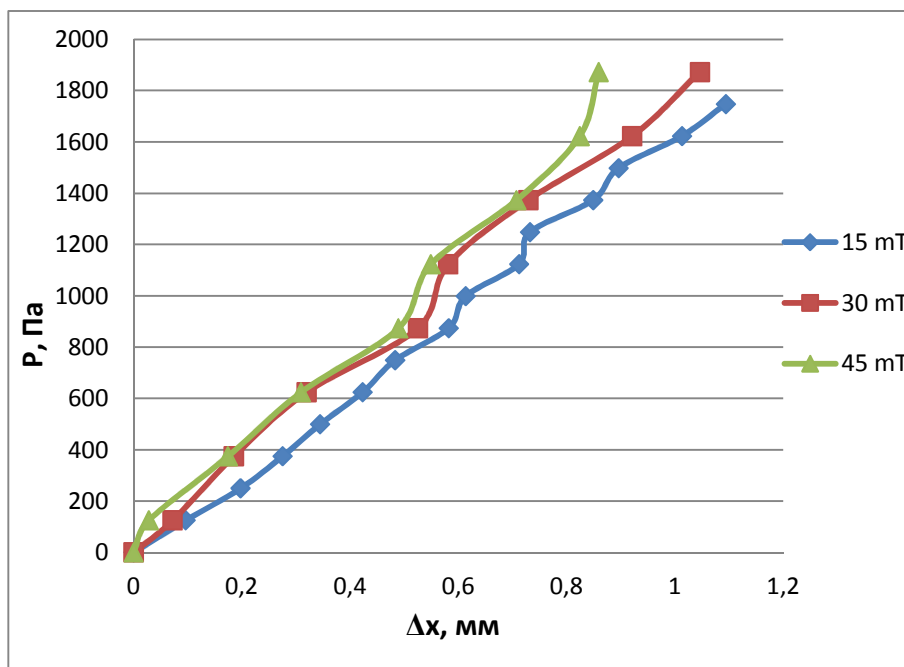


Рис. 8. Зависимость напряжения от сжатия образца с массовой концентрацией магнитных частиц 5%.

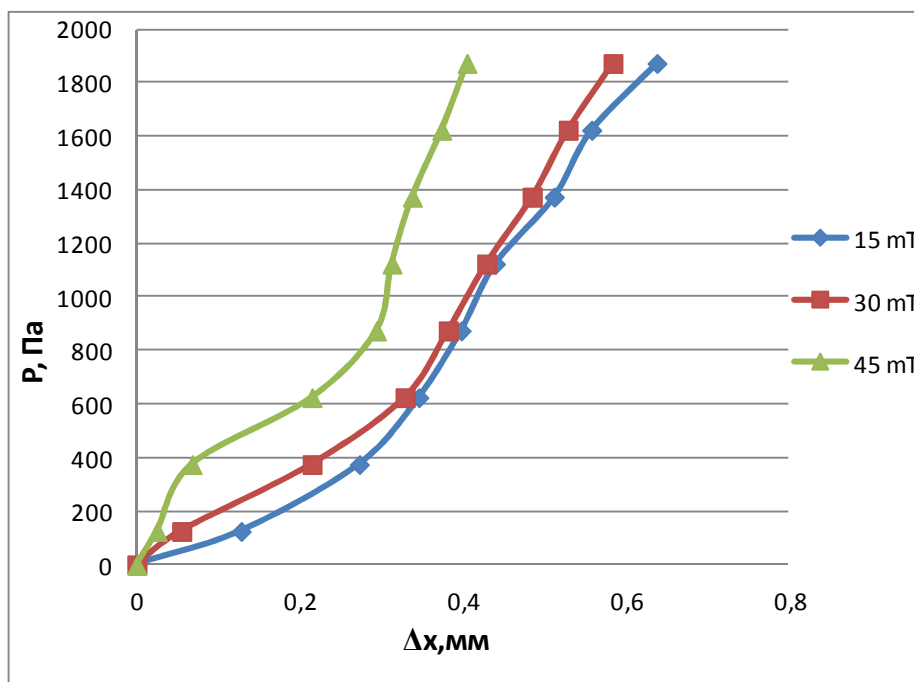


Рис. 9. Зависимость напряжения от сжатия образца с массовой концентрацией магнитных частиц 10%.

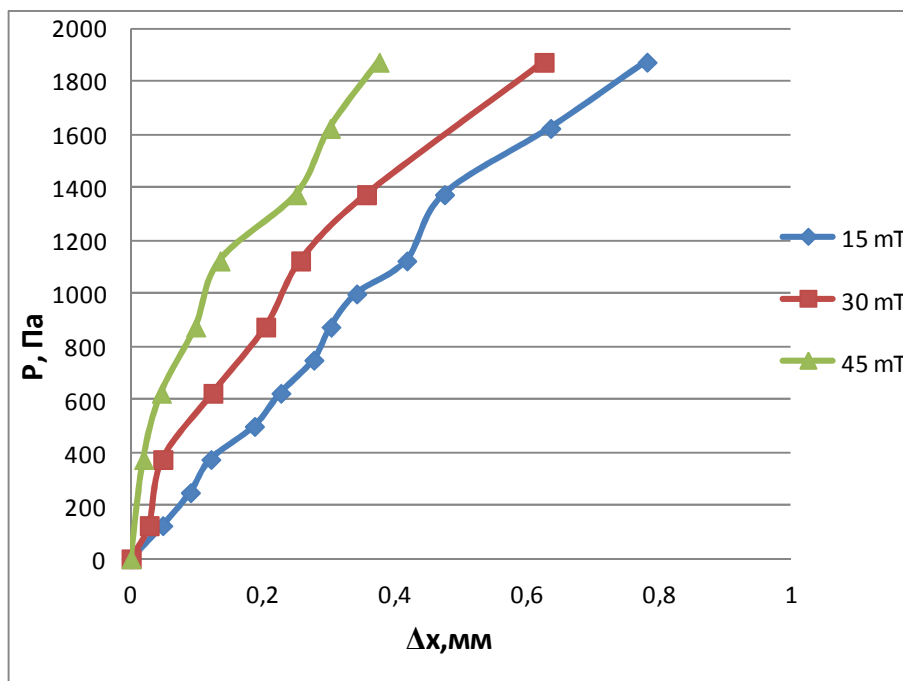


Рис. 10. Зависимость напряжения от сжатия образца с массовой концентрацией магнитных частиц 20%.

Увеличение жесткости образцов при увеличении внешнего магнитного поля также наблюдается при сжатии. При сравнении графиков растяжения и сжатия у некоторых образцов обнаружен незначительный гистерезис напряжений.

При приложении внешнего магнитного поля из-за диполь-дипольного взаимодействия между частицами происходят процессы смещения частиц в более выгодное энергетическое состояние (подобно выстраиванию магнитных частиц в цепи по силовым линиям магнитного поля для магнитных жидкостей). Изменение взаимного расположения магнитных частиц относительно друг друга в свою очередь воздействует на полимерную матрицу, которая удерживает частицы, таким образом изменяя механические свойства образца. Кроме того, выстраиваясь в цепочки вдоль поля, магнитные частицы могут сами напрямую создавать структуры, увеличивающие жесткость магнитного гидрогеля.

На рисунках 11, 12, 13 представлены зависимости момента крутящей силы от угла поворота образцов с различными массовыми концентрациями магнитных частиц 5%, 10% и 20% в различных внешних магнитных полях.

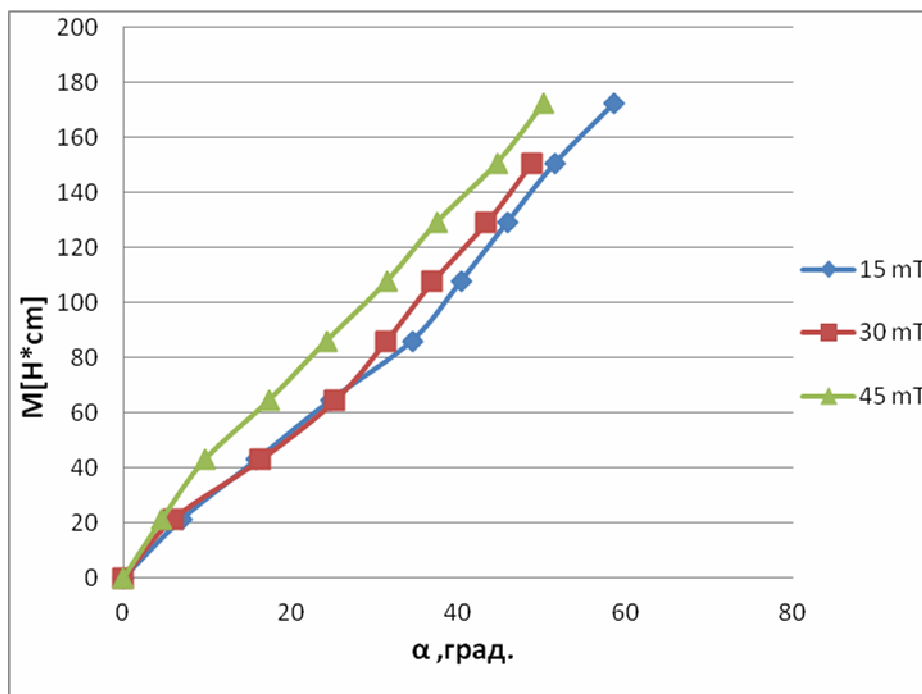


Рис. 11. Зависимость момента крутящей силы от угла поворота образца с массовой концентрацией магнитных частиц 5%.

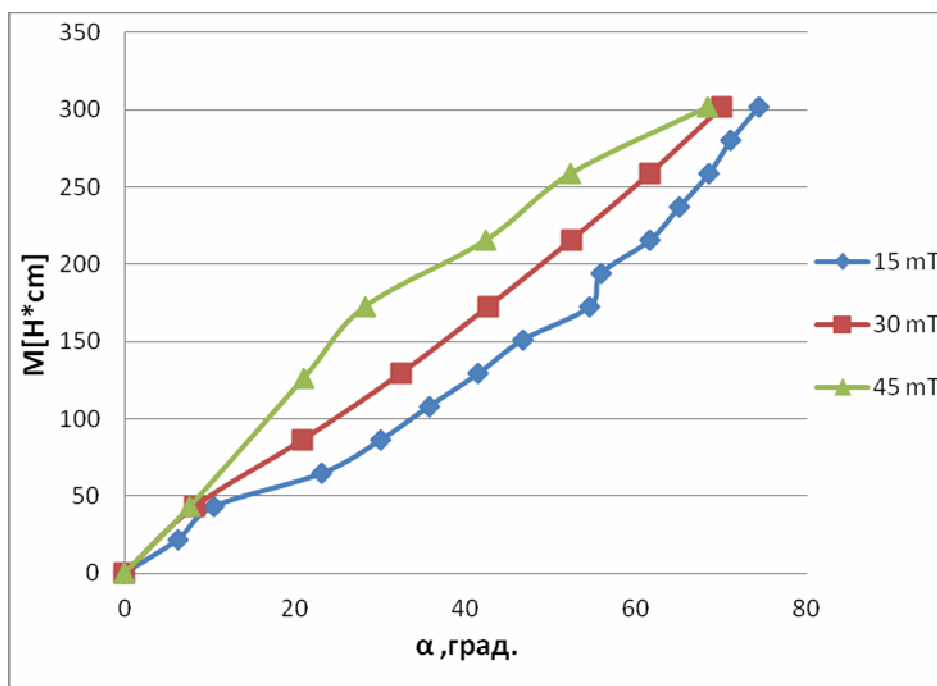


Рис. 12. Зависимость момента крутящей силы от угла поворота образца с массовой концентрацией магнитных частиц 10%.

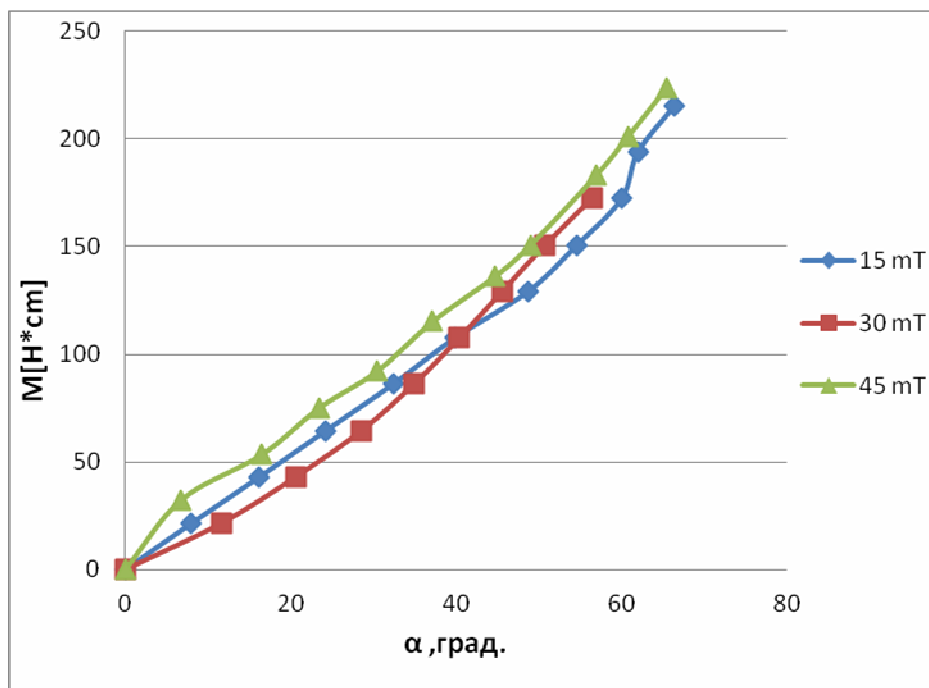


Рис. 13. Зависимость момента крутящей силы от угла поворота образца с массовой концентрацией магнитных частиц 20%.

При кручении также наблюдается увеличение жесткости образцов при увеличении внешнего магнитного поля.

Был произведен анализ полученных графиков и рассчитаны величины модулей растяжения/сжатия и кручения для образцов с различной концентрацией магнитных частиц и в различных полях. Для аппроксимации графиков была использована линейная функция.

Эти модули приведены в таблицах 1, 2, 3 с учетом статистических погрешностей:

	15мТл	30мТл	45мТл
5%	24+-3	28+-1	36+-1
10%	28+-1	36+-3	42+-3
20%	35+-1	44+-2	56+-1

Таблица 1. Значения модуля растяжения [кПа] для различных образцов.

	15мГл	30мГл	45мГл
5%	40+-1	45+-1	50+-1
10%	64+-4	69+-4	99+-5
20%	65+-1	86+-6	139+-12

Таблица 2. Значения модуля сжатия [кПа] для различных образцов.

	15мГл	30мГл	45мГл
5%	28+-1	29+-1	34+-1
10%	37+-2	43+-1	45+-2
20%	45+-1	48+-3	53+-2

Таблица 3. Значения модуля кручения [$\text{Н} \cdot \text{м}^2 / \text{рад} \cdot 10^{-3}$] для различных образцов.

Из таблиц 1, 2, 3 видно, что упругость образцов с большей концентрацией магнитных частиц выше, чем у образцов с меньшей концентрацией магнитных частиц. Это связано в основном с тем, что образцы с различными массовыми концентрациями магнитных частиц имеют различные структурные свойства. Чем больше массовое содержание частиц, тем больший вклад они вносят в механические свойства образцов. Существует два основных механизма влияния магнитных частиц на механические свойства образцов в магнитном поле, как было указано выше. Первым является воздействие частиц на полимерные цепи, которые частицы дополнительно нагружают, стремясь занять наиболее выгодное энергетическое положение (частицы стремятся сформировать столбчатые структуры, подобные тем, которые они формируют в случае приложения магнитного поля к магнитной жидкости). Вторым вкладом в механические свойства образца является уже прямой вклад самих структур магнитных частиц, которые, заняв наиболее выгодное с энергетической точки зрения положение, противодействуют внешней силе, пытающейся их сдвинуть.

3.2 Магнитные измерения

Для созданных образцов с массовыми концентрациями магнитных частиц 10% и 20% были проведены магнитные измерения. В результате были получены петли гистерезиса. На рис. 3 приведены виды кривых петель гистерезиса для образцов магнитного гидрогеля с различной концентрацией магнитных частиц: 10% и 20%.

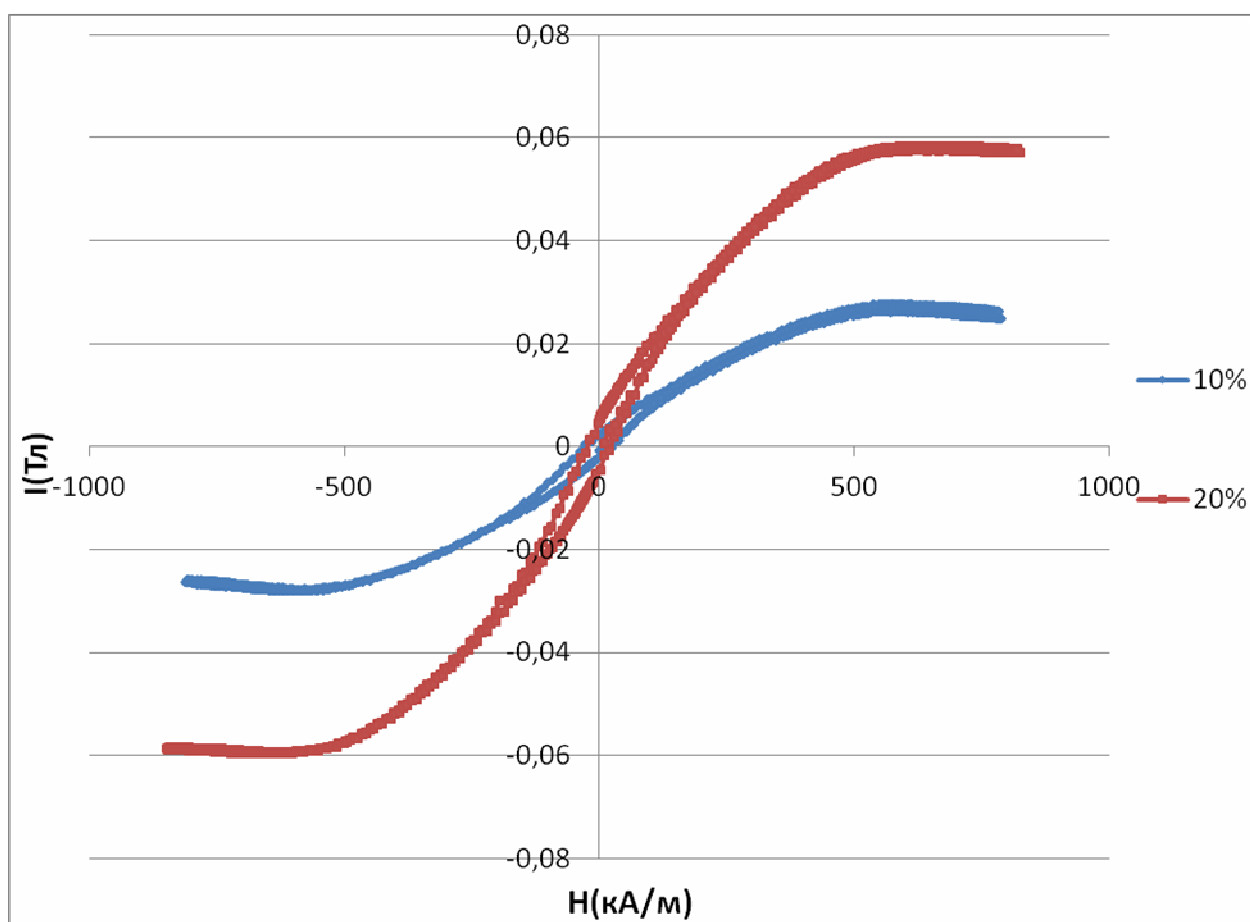


Рис. 14. Начальные петли гистерезиса образцов магнитных гидрогелей полиакриламида с массовыми концентрациями магнитных частиц 10% и 20%.

Из графиков видно, что петли гистерезиса для образцов отличаются при разной концентрации магнитных частиц. У магнитного гидрогеля с содержанием магнитных частиц 20% намагниченность насыщения и начальная магнитная восприимчивость заметно больше в связи с большей концентрацией магнитных частиц, это связано с тем, что намагниченность образцов, в общем случае, прямо пропорциональна концентрации магнитных частиц, так как по сути является суммой намагниченностей магнитных

частиц, а так же других компонентов магнитного гидрогеля, вклад которых в суммарную намагниченность невелик, так как они не являются ферромагнитными.

Для полученных образцов были произведены магнитные измерения при высыхании. Магнитные измерения проводились с интервалом в полчаса, также перед каждым измерением измерялись линейные размеры и масса образцов.

На рисунках 15, 16 представлены некоторые петли гистерезиса для образцов с начальным массовым содержанием магнитных частиц 10% и 20% .

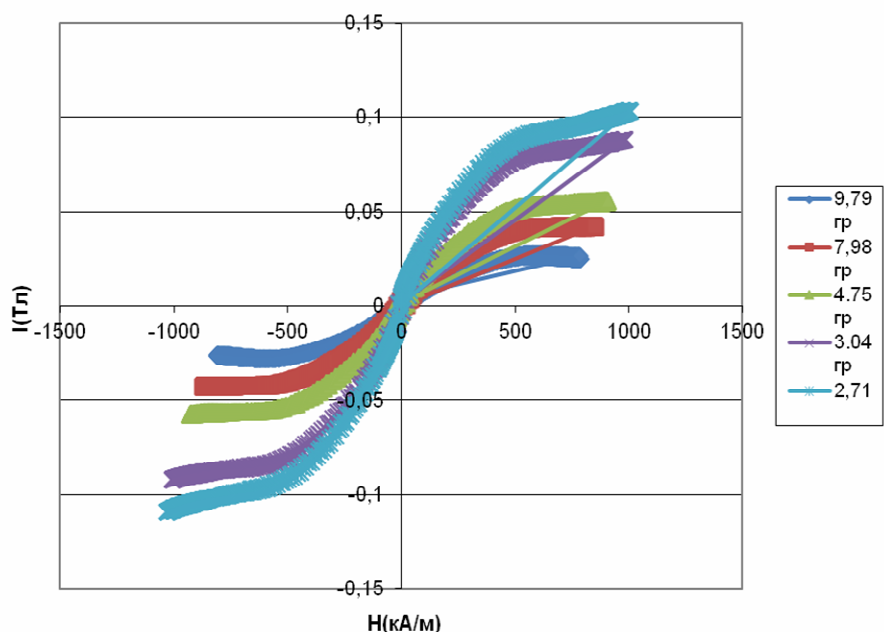


Рис. 15. *Петли гистерезиса образца магнитного гидрогеля полиакриламида с массовой концентрацией магнитных частиц 10% для различных степеней высыхания.*

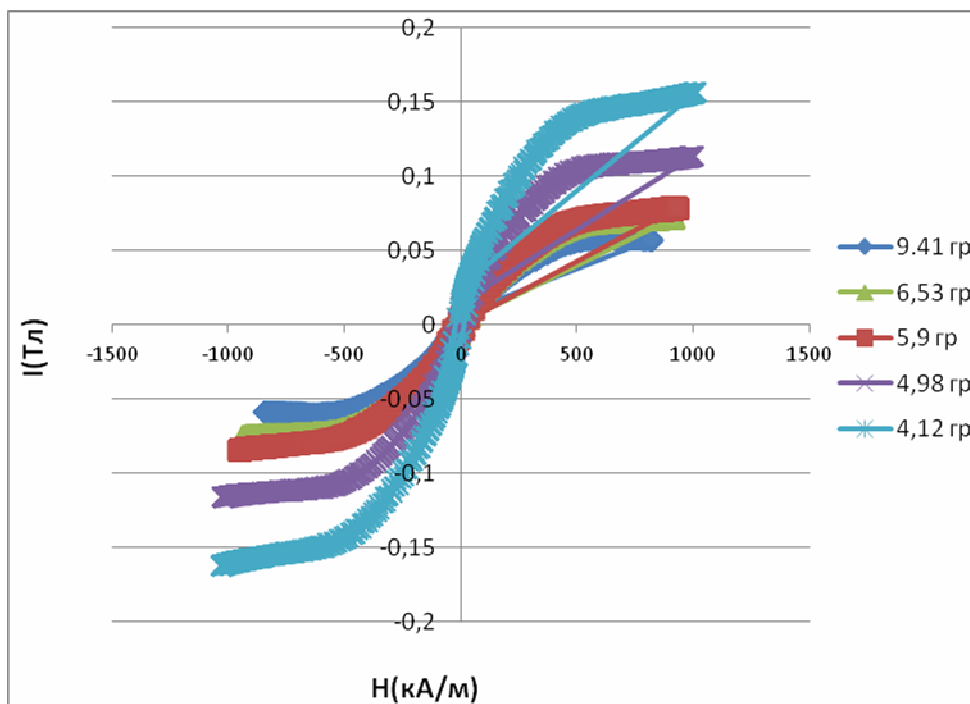


Рис. 16. Петли гистерезиса образца магнитного гидрогеля полиакриламида с массовой концентрацией магнитных частиц 20% для различных степеней высыхания.

Из графиков 15, 16 видно, что петли гистерезиса для образцов при различных степенях высыхания различны. При высыхании намагниченность насыщения и магнитная восприимчивость образцов увеличиваются. Для более детального исследования магнитных свойств образцов был произведен анализ петель гистерезиса.

Из графиков зависимости намагниченности образцов от магнитного поля были получены значения намагниченности насыщения.

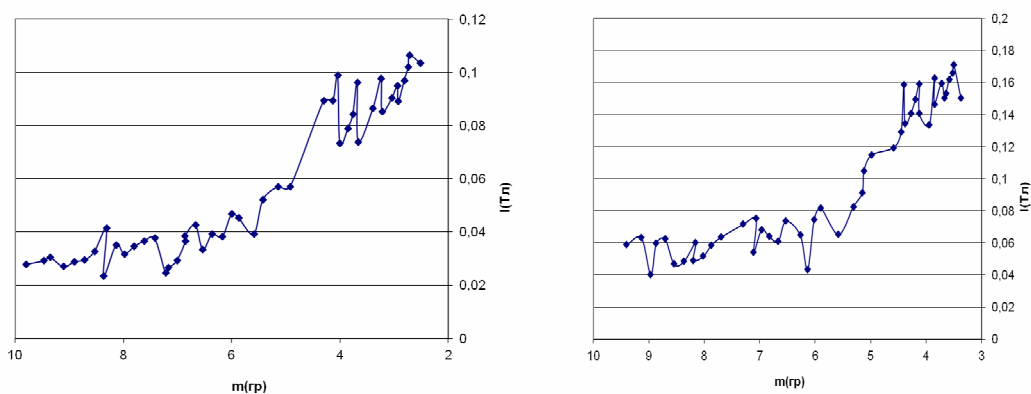


Рис. 17. Зависимость намагниченности насыщения образцов с массовыми концентрациями магнитных частиц 10% и 20% от массы образцов.

Кроме того, по полученным петлям гистерезиса были посчитаны восприимчивости образцов. Петли гистерезиса аппроксимировались полиномами высокой степени. Мы посчитали, что для данных гидрогелей наиболее интересными являются начальные магнитные восприимчивости образцов (восприимчивости в слабых полях).

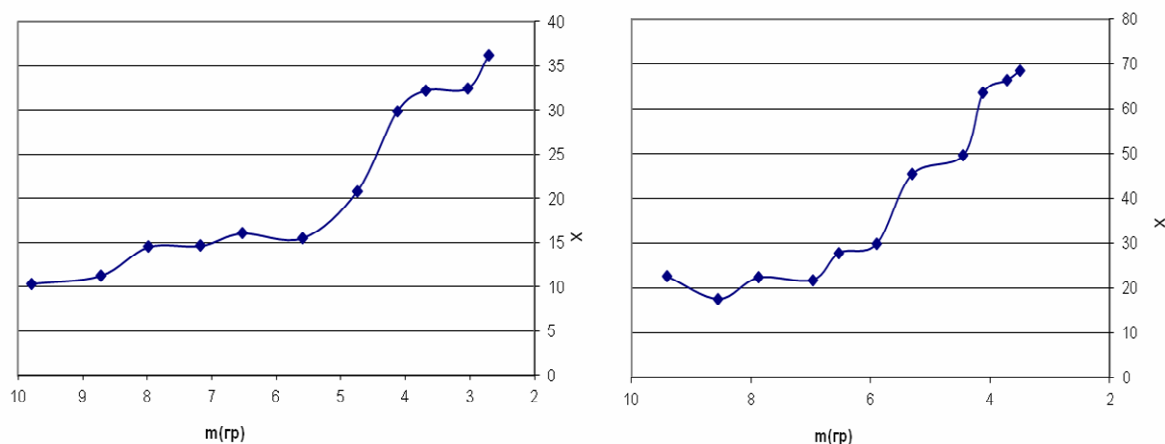


Рис. 18. Зависимость начальной восприимчивости образцов с массовой концентрацией магнитных частиц 10% и 20% от массы образцов.

Из графиков 17, 18 видно, что начальные восприимчивости значительно возрастают по мере высыхания. Возрастание намагниченности насыщения и начальной восприимчивости происходит в первую очередь из-за изменения объема образцов, что приводит к увеличению числа магнитных частиц на единицу объема, и из-за уменьшения расстояния между магнитными частицами при их перестроении.

Также были посчитаны значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности образцов.

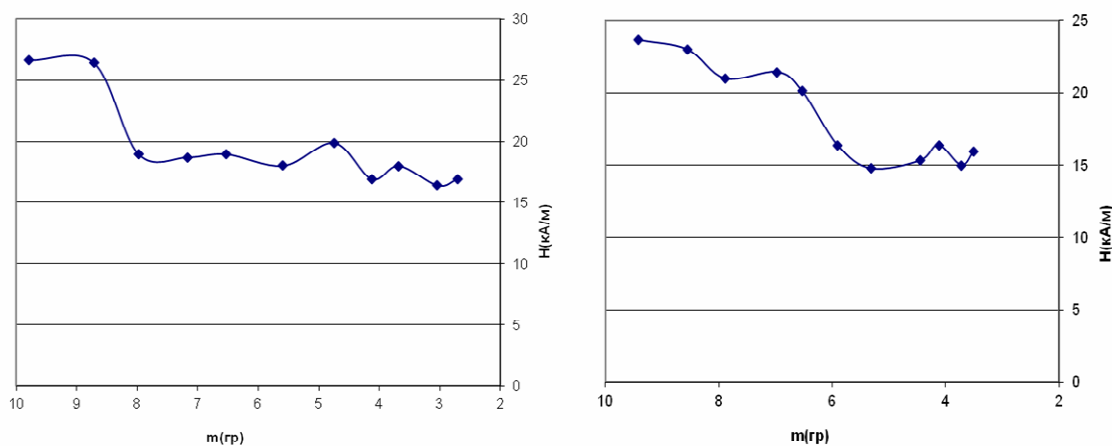


Рис. 19. Зависимость коэрцитивной силы H образца с массовой концентрацией магнитных частиц 10% и 20% от массы образцов.

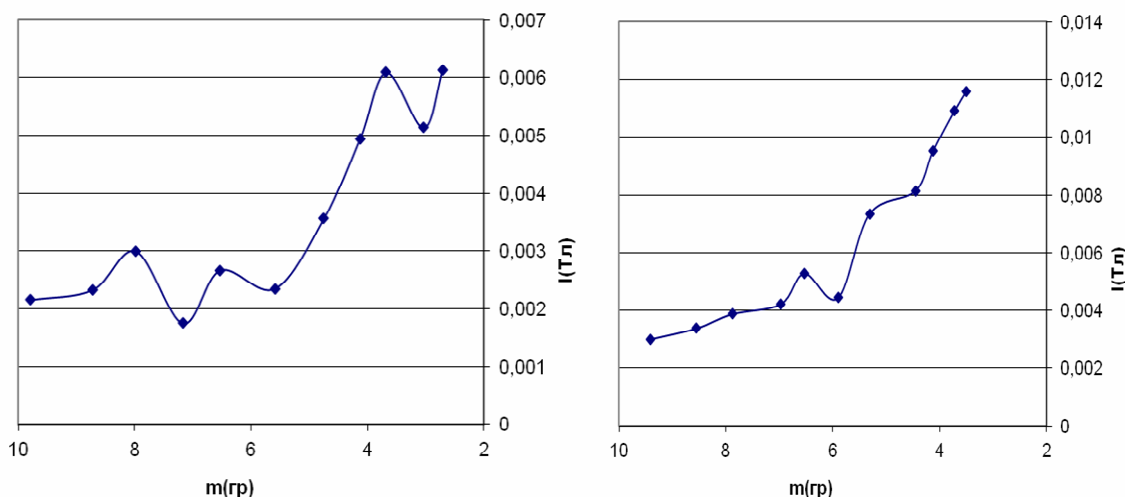


Рис. 20. Зависимость остаточной намагниченности I образца с массовой концентрацией магнитных частиц 10% и 20% от массы образцов.

Из графика 20 видно, что остаточная намагниченность при высыхании возрастает(ее рост можно так же связать с увеличением концентрации магнитных частиц).

Также было проведено исследование первоначально созданных гелей и гелей, которые были восстановлены путем насыщения водой (погружения в жидкость с последующим набуханием) после высыхания до первоначального состояния. При высыхании образца изменяются его линейные размеры, происходит сближение узлов полимерной сетки, что приводит к

возникновению деформаций между ними. Установлено, что после набухания в воде образец восстанавливает свою первоначальную форму и объем, то есть деформации между узлами являются упругими. Это говорит не только об обратимости процесса высыхания, но и об обратимости изменения механических и магнитных свойств, что весьма важно для практических применений магнитных гидрогелей.

Основные результаты:

- **Приготовлены магнитные гидрогели на основе полиакриламида с различной начальной концентрацией магнитных частиц.**
- **Исследованы магнитные характеристики образцов магнитных гидрогелей на базе полиакриламида с различной начальной концентрацией магнитных частиц в зависимости от степени их высыхания.**
- **Выяснено, что степень высыхания магнитного гидрогеля сильно влияет на его магнитные свойства: при высыхании намагниченность насыщения, начальная восприимчивость и остаточная намагниченность возрастают.**
- **Исследованы упругие свойства полученных гидрогелей в зависимости от концентрации магнитных частиц и приложенного магнитного поля.**
- **Получены зависимости напряжений образцов от их деформации при растяжении, сжатии и кручении.**
- **Выявлено, что даже при относительно низкой концентрации магнитных частиц и в достаточно слабых полях начинают проявляться эффекты, обусловленные магнитными межчастичными взаимодействиями.**
- **Посчитаны модули растяжения, сжатия и кручения.**
- **Установлено, что с увеличением магнитного поля увеличиваются модули (растяжения/сжатия, кручения) в рассмотренных образцах.**

Список литературы:

- [1] Zrinyi M., Barsi L., Szabo D. // J. Chem. Phys. 1997.V. 106. №13. P. 5685.
- [2] Zrinyi M., Barsi L., Duki A. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. №21. P.8750.
- [3] Zrinyi M., Szabo D., Kilian H.-G. // Polym. Gels and Networks. 1998. V. 6. P.441
- [4] Никитин А. Магнитные гидрогели и их свойства. Дипломная работа, М.: Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 2010.
- [5] 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.
- [6] Dumas J., Vacri J.-C. // J. Phys. Lett. 1980. V. 41. P. 279.
- [7] Genovéva Filipcsei, Ildikó Csetneki, András Szilágyi, Miklós Zrínyi; Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites.; Adv Polym Sci (2007) 206: 137–189.
- [8] Zsolt Varga, Genovéva Filipcsei, Miklós Zrínyi; Smart composites with controlled anisotropy.; Polymer 46 (2005) 7779–7787.
- [9] 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.
- [10] Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В., Самусь А.Н. Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. №3. С. 498.
- [11] Dorfmann, A. and Ogden, R. W. [2004] “Nonlinear magnetoelastic deformations,” Q. J. Mech. Appl. Math. 57, 599–622.
- [12] Bustamante, R., Dorfmann, A. and Ogden, R. W. [2008] “On variational formulations in nonlinear magnetoelastostatics,” Math. Mech. Solids 13, 725.
- [13] Faidley, L. E., Han, Y., Tucker, K., Timmons, S. and Hong, W. [2010] “Axial strain of ferrogels under cyclic magnetic fields,” Smart Mater. Struct. 19, 075001.

[14] Yi Han, Wei Hong (2010) Coupled magnetic field and viscoelasticity of ferrogel.

[15] 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.