

УДК 541.64:538.69

МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ ГИДРОГЕЛИ¹

© 2014 г. И. В. Бакеева*, Е. А. Егорова*, Н. С. Перов**,
И. В. Деменцова**, Е. В. Черникова**, В. П. Zubov*

* Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический и физический факультеты

119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 07.10.2013 г.

Принята в печать 27.01.2014 г.

Синтезированы магниточувствительные материалы, представляющие собой органо-неорганические гибридные гели состава поли-N-винилпирролидон–наночастицы кремнезема–наночастицы магнетита, нативная форма которых содержит более 80 мас. % воды. Изучены их магнитные и физико-механические свойства, определены зависимости намагниченности, модуля сдвига и равновесной степени набухания. Показано, что тип наночастиц магнетита и их количество определяют характеристики сетки гибридного геля и влияют на свойства материала.

DOI: 10.7868/S2308113914030036

Одним из путей создания новых полимерных материалов, обладающих набором требуемых характеристик, является модификация полимеров добавками макродисперсных наполнителей или наноразмерных объектов. Последним отдается предпочтение в современных исследованиях и технологиях [1]. Введение незначительных количеств нанонаполнителя способствует изменению первоначальных и появлению новых свойств у полимерной матрицы. Нанообъекты влияют на надмолекулярную упаковку макромолекул полимера, что отражается на общих свойствах нанокompозитного материала (НКМ).

Органо-неорганические гибридные гели (ОНГГ) с высоким количеством иммобилизованной воды (гибридные гидрогели) могут быть отнесены к НКМ. Сетка ОНГГ состоит из органического полимера и неорганических наночастиц. Тип связей, объединяющих компоненты в общую трехмерную структуру, зависит от наличия функциональных групп в звеньях макромолекул полимера и особенностей поверхности наночастиц. Органический полимер придает гибриднему материалу улучшенные физико-механические свойства в сочетании с легкостью формования изделия, а в ряде случаев способность запрограммированным образом обратимо реагировать на

изменение таких факторов, как температура, рН-среды, замена растворителя, введение нового соразтворенного вещества [2]. Неорганические наночастицы упрочняют ОНГГ, делают его восприимчивым к действию рН [3, 4], температуры [5], обеспечивают значительное намагничивание во внешнем магнитном поле [6–8], вызывают появление особых флуоресцентных, оптических, каталитических свойств [9–12]. Для успешного применения ОНГГ в биологии и медицине важно наличие у них традиционных свойств гидрогеля (биоинертность, возможность принимать и сохранять любую заданную форму, абсорбировать и удерживать растворенные вещества и т.д.) и дополнительного, чувствительного поведения в ответ на внешнее возмущающее воздействие.

Цель настоящей работы – получение и изучение свойств магниточувствительных органо-неорганических гибридных гидрогелей (МОНГГ), гелеобразующими компонентами которых являются поли-N-винилпирролидон (ПВП), наночастицы кремнезема (SiO_2) и магнитные наночастицы. В прикладном плане такие МОНГГ интересны для создания “мягких” манипуляторов и как матрицы для доставки и контролируемого выделения лекарства, а в научном – это еще один тип ОНГГ с функциональной специфичностью. Например, ранее был изучен ОНГГ состава ПВП– SiO_2 [13], который зарекомендовал себя как матрица для иммобилизации и сохранения свойств нанокристаллического кремния [14]. Показано, что новый материал, включающий нано-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 13-02-90491).

Таблица 1. Некоторые характеристики наночастиц (концентрация наночастиц 1.0 мас. % в водной дисперсии)

Образец	pH	d , нм	ζ -потенциал, мВ	Диаметр домена, нм
НЧ-1	7.0	13.7 ± 4.2	-32.14	5.6
НЧ-2	4.0	75.0 ± 11.9	-36.03	5.7
НЧ-3	4.0	31.2 ± 4.2	-34.46	4.7

кристаллический кремний, отличается от исходного (ПВП–SiO₂) своими оптическими свойствами, т.е. способен поглощать свет в интервале длины волн 400–1000 нм.

В качестве магнитного наполнителя могут быть использованы некоторые неорганические химические соединения [15], но доступными и простыми для лабораторного синтеза являются оксиды железа. Среди них магнетит (Fe₃O₄) выделяется самой большой намагниченностью насыщения и как наиболее часто используемый компонент магниточувствительных материалов.

При получении наночастиц всегда остаются актуальными вопросы их стабилизации. С этой целью часто применяют полимерные молекулы [16, 17]; в настоящей работе использовали ПАК. Обеспечение коллоидной стабилизации наночастиц магнетита в результате адсорбции ПАК по поверхности НЧ известны [18, 19]. Предварительные эксперименты показали, что применение коммерческой олигомерной ПАК ($M_n = 11.9 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.78$) приводит к нарушению кристаллическости и частичному окислению наночастиц магнетита. Напротив олигомерная ПАК, полученная псевдоживой радикальной полимеризацией в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) и дополнительно содержащая в своей структуре тиокарбонатные фрагменты, способствует лучшей стабилизации наночастиц магнетита. Такое отличие, по-видимому, обусловлено различной поверхностной активностью ПАК разных методов синтеза [20]. Аналогичные наблюдения были сделаны в работе [21] при исследовании стабилизации различных минеральных частиц в условиях простого смешения компонентов. В этой связи в качестве стабилизаторов магнитных наночастиц в данной работе использовали ПАК, полученную ОПЦ-полимеризацией [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

FeCl₂ · 4H₂O (“Merck”); FeCl₃ · 6H₂O (“Merck”), водный раствор гидроксида аммония 30 мас. % (“Merck”), ПВП с $M = 1.3 \times 10^6$ (“ISP corp. Ashland”) применяли без дополнительной очистки.

Тетраметоксисилан (ТМОС) фирмы “Merck” перегоняли при атмосферном давлении, использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 121\text{--}122^\circ\text{C}$ и $n_D^{20} = 1.3680$.

Олигомеры акриловой кислоты (ПАК-1 и ПАК-2) синтезировали ОПЦ-полимеризацией в присутствии типичных серосодержащих агентов обратимой передачи цепи: дибензилтретиокарбоната CH₂C₆H₅–S–C(=S)–S–CH₂C₆H₅ и цианизопропилдителибензоата PhC(=S)S–C–(CH₃)₂(CN). Методика синтеза приведена в работе [20], молекулярно-массовые характеристики полимеров: $M_n = 8.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.56$ (ПАК-1) и $M_n = 15.9 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.35$ (ПАК-2).

Для приготовления растворов брали дистиллированную воду.

Синтез магнитных наночастиц

Синтез наночастиц магнетита проводили, основываясь на методе Массарта [22]; при комнатной температуре соли хлоридов двух- и трехвалентного железа (Fe²⁺ : Fe³⁺ = 1.0 : 2.6) в водной среде соосаждали под действием аммиака. Смешение растворов солей железа осуществляли в течение 7 мин на магнитной мешалке. Не прекращая перемешивания, по каплям вводили 30%-ный аммиак, концентрацию которого в смеси доводили до 8 мас. %. Перемешивание продолжали еще в течение 15 мин. В результате реакции прозрачный светло-оранжевый раствор превращался в дисперсию Fe₃O₄ черного цвета (pH 12.0).

Для последующих экспериментов образовавшиеся наночастицы магнетита отмывали, применяя магнитную сепарацию, процедуру повторяли 3 раза. Каждый раз осадок заливали новой порцией дистиллированной воды в количестве, равном массе декантированной жидкости, смесь энергично взбалтывали. После окончания стадии отмывки дисперсию наночастиц магнетита (НЧ-1) выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин; характеристики дисперсии приведены в табл. 1.

Дисперсии наночастиц магнетита, НЧ-2 и НЧ-3 (табл. 1), получали добавлением к 1 мл водного раствора ПАК-1 или ПАК-2 (соответственно) 3 мл свежеприготовленной дисперсии НЧ-1, перемешивание продолжали еще в течение 15 мин (1000 об/мин). Концентрация ПАК в дисперсиях составляла 1.25 мас. %.

*Синтез магниточувствительных
орга­но-неорганических гибридных гелей*

Дисперсию полученных наночастиц магнетита (0–1.5 мас. %) вводили при перемешивании на магнитной мешалке в раствор ПВП. Через 15 мин, достигнув видимого гомогенного диспергирования наночастиц по всему объему, не останавливая перемешивания, добавляли ТМОС из расчета отношения ПВП (осново-моль) к ТМОС (моль) 1.0 : 0.6 и всю массу продолжали перемешивать еще 5 мин. Концентрация ПВП во всех случаях была постоянной, равной 10 мас. %.

МОНГГ формировали из полученных жидких смесей в закрытых пластиковых емкостях в виде цилиндра высотой 1.5 и диаметром 3.0 см при комнатной температуре в течение недели на ровной горизонтальной поверхности. В соответствии с типом наночастиц, которые были включены в МОНГГ, образцы разных серий обозначали как МОНГГ-1, МОНГГ-2 и МОНГГ-3.

рН дисперсий измеряли на рН-метре ЗИП рН-340.

Размер и дзета-потенциал наночастиц магнетита определяли методом динамического светорассеяния на приборе “DelsaNano C” фирмы “Beckman-Coulter” (США).

ИК-спектры образцов регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра (модель EQUINOX 55) фирмы “Bruker” (Германия). Таблетки прессовали из смеси высушенного и растертого в порошок образца и KBr (в количестве 2 мг исследуемого образца и 200 мг KBr).

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре фирмы “Shimadzu” (Япония) модели XRD-6000.

Кривые полевых зависимостей намагниченности для образцов НЧ, их водных дисперсий (магнитных жидкостей) и МОНГГ получали на вибрационном магнитометре “LakeShore VSM” (серия 7407) (США) в полях до 16 кЭ при комнатной температуре.

Реологические свойства МОНГГ изучали с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus фирмы “Lloyd Instruments Ltd.” (Великобритания) при комнатной температуре и нормальных атмосферных условиях. Модуль сдвига E определяли из прямолинейного участка зависимости напряжения от деформации в условиях пенетрации образцов при скорости приложения нагрузки 0.3 мм/мин с точностью ± 0.1 кПа. Измерения проводили до достижения 30%-ной деформации образца.

Процессы набухания образцов МОНГГ в избытке воды исследовали при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$, помещая в термостатируемую ячейку образец на пористом стеклянном фильтре. Изменение массы регистрировали таким образом, что первую точку определяли через 5 мин, все после-

дующие – через каждые 10 мин, а завершали, когда образец достигал постоянного (равновесного) значения массы. Образец представлял собой цилиндр диаметром 1 и высотой 1.1 ± 0.1 см. Для высушивания образцы нативных гибридных гелей выдерживали 1 ч в эксикаторе, наполненном влагоотнимающим агентом (CaCl_2), после чего под вакуумом удаляли остаток влаги в течение 30 ч при комнатной температуре до достижения постоянной массы, которую принимали за массу сухого образца.

Степень набухания α определяли по формуле $\alpha = (m_2 - m_1)/m_1$, где m_1 и m_2 – масса высушенного МОНГГ и набухшего МОНГГ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что после смешения водного раствора ПВП и ТМОС первоначально жидкая система со временем обращается в прозрачный однородный упругий ОНГГ [23]. Возникновение трехмерной сетки этого физического геля есть результат золь-гель-превращений ТМОС в водном растворе ПВП и образования межмакромолекулярных связей между цепями ПВП и кремнеземными кластерами. Предполагали, что введение дисперсии наночастиц магнетита в исходный раствор ПВП и последующее добавление ТМОС также будет приводить к формированию ОНГГ с равномерно распределенными наночастицами. Благодаря наличию функциональных групп на поверхности наночастиц магнетита ожидалось их взаимодействие с компонентами геля и внедрение в объем или сетку геля, а поскольку НЧ магнетита являются суперпарамагнитными (т.е. в отсутствие внешнего магнитного поля ориентации их магнитных моментов флуктуируют), появление магнито­чувствительных свойств у ОНГГ.

Магнитные свойства синтезированных НЧ и ОНГГ

Наноразмерные объекты имеют необычные физические и химические свойства; для них характерна высокая адсорбционная способность и существенная межфазная поверхность [16, 24]. Чтобы препятствовать агрегации и седиментации наночастиц магнетита при введении их в раствор ПВП и далее в процессах получения ОНГГ и сохранить присущее магнитным наночастицам суперпарамагнитное поведение, необходима их хорошая стабилизация.

Были получены два типа наночастиц. Первый тип (НЧ-1) был синтезирован в сильно щелочной среде, что обеспечивало достаточную стабилизацию наночастиц за счет сил электростатического отталкивания [22]. Второй тип (НЧ-2 и НЧ-3) получали при взаимодействии НЧ-1 с олигомерами акриловой кислоты (поверхностная ак-

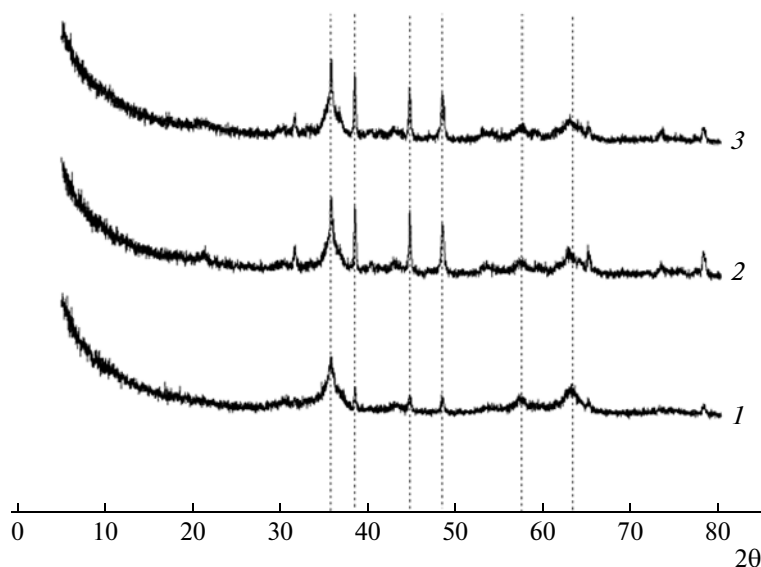


Рис. 1. Рентгенограммы образцов НЧ-1 (1), НЧ-2 (2) и НЧ-3 (3).

тивность ПАК-1 и ПАК-2 обсуждена в работе [20]). Судя по данным табл. 1, мы полагаем, что НЧ-2 и НЧ-3 представляют собой агрегаты из нескольких НЧ-1, покрытых полимерной оболочкой. Молекулы ПАК прочно адсорбируются по поверхности наночастиц в результате взаимодействия как карбоксильных групп молекул олигомера (ПАК-1 и ПАК-2), так и гидрофобных серосодержащих фрагментов, с поверхностью наночастиц, что создает структурно-механический барьер отталкивания частиц. Кроме того, карбоксильные группы звеньев ПАК способны образовывать водородные связи с карбонильными группами звеньев ПВП, что способствует лучшей совместимости НЧ магнетита (НЧ-2 и НЧ-3) с ПВП при формировании ОНГГ. Все полученные дисперсии наночастиц магнетита обладали сохраняемыми в течение месяца и после разбавления водой характеристиками (табл. 1).

На рентгенограммах (рис. 1) для образцов наночастиц наблюдаются характерные для магнетита пики при углах дифракции $2\theta = 30.1^\circ, 35.9^\circ, 43.1^\circ, 57.0^\circ, 62.6^\circ$ (что соответствует следующим индексам плоскостей: 220, 311, 400, 511, 440). Пики четко прописаны и имеют хорошую интенсивность. По характерным пикам при углах $2\theta 57.0^\circ$ и 62.6° по формуле Шеррера [25] был рассчитан примерный диаметр наночастиц магнетита (табл. 1). Основываясь на данных рентгенофазового анализа, можно утверждать, что во всех синтезированных образцах преобладающей фазой является магнетит и что наночастицы являются наноразмерными.

Взаимодействие между поверхностью наночастиц магнетита и ПАК подтверждено ИК-фурье-спектроскопией (рис. 2). В спектрах НЧ-2 по

сравнению со спектром для ПАК-1 можно заметить незначительный сдвиг полосы поглощения в области 1710 см^{-1} (которая относится к карбоксильной группе) и появление новой полосы поглощения при 1590 см^{-1} (характерной для анионной формы карбоксильной группы). Кроме этого в отличие от спектра НЧ-1 наблюдается сдвиг полосы поглощения, соответствующей гидроксилу магнетита (597 см^{-1}), что позволяет говорить о взаимодействии поверхности наночастиц магнетита через координационные связи с макромолекулами ПАК. Аналогичные результаты получены для НЧ-3.

Тестовые эксперименты показали, что наночастицы в водных дисперсиях собираются вместе напротив точки, к которой с внешней стороны приложен магнит; остальной объем раствора становится полностью прозрачным. Синтезированные ОНГГ с содержанием воды более 80 мас. % проявляли чувствительность к магнитному полю. Блок нативного МОНГГ мог следовать за магнитом, при этом не наблюдали сепарации наночастиц магнетита в объеме материала независимо от положения магнита. После полного удаления воды из МОНГГ взаимодействие образца с магнитом становилось более выраженным. Ни в случае нативных образцов МОНГГ, ни для тех, что были высушены, при последующем их помещении в избыток воды и выдерживании на протяжении десяти суток не было отмечено выделения наночастиц магнетита в раствор, а движение в сторону магнита и за ним сохранялось. Следовательно, наночастицы магнетита при формировании МОНГГ мало изменяют свой размер и не теряют первоначальных свойств, а ОНГГ приобретает чувствительность к магнитному полю.

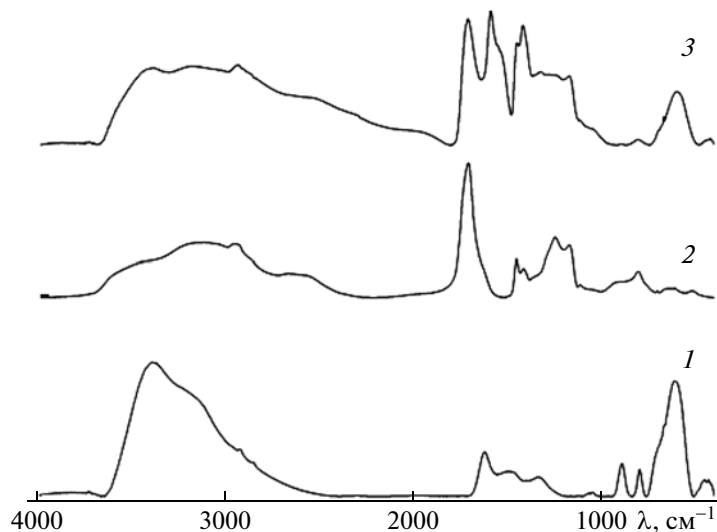


Рис. 2. ИК-спектры НЧ-1 (1), ПАК-1 (2) и НЧ-2 (3).

В максимальном магнитном поле (16 кЭ) были получены кривые полевой зависимости намагниченности для образцов водных дисперсий наночастиц и МОНГГ (рис. 3). Магнитные характеристики МОНГГ, дисперсий наночастиц и тех же наночастиц после полного удаления воды приведены в табл. 2. Изменение хода температурной зависимости намагниченности при нагревании и охлаждении дает основания утверждать, что размер наночастиц магнетита в МОНГГ находится в пределах 30–40 нм, что вполне сопоставимо с их первоначальными размерами (табл. 1).

На рис. 3а видно, что все образцы обладают суперпарамагнитными свойствами, так как кривые не выходят на плато при максимальном по напряженности приложенном магнитном поле (не достигают полного насыщения). Для суперпарамагнитных частиц известно, что их магнитные моменты выстраиваются параллельно магнитному полю, тем труднее, чем меньше их размер [26]. У образцов НЧ-2 и НЧ-3 магнитный момент суперпарамагнитной фракции больше, следовательно, больше и эффективный объем d наночастиц, чем у НЧ-1 (табл. 1), что указывает на эффективность стабилизации наночастиц магнетита олигомерной ПАК.

Разница в значениях намагниченности наночастиц при максимальном по напряженности приложенном магнитном поле (табл. 2) может быть связана с изменением их исходного фазового состава. Если НЧ-1 недостаточно стабилизированы, то результатом станет частичное окисление в водной среде поверхности магнетита до гематита, обладающего существенно меньшей намагниченностью [27], значит, намагниченность НЧ-1 будет меньше, что и наблюдали в эксперименте.

В случае высушенных наночастиц, как следует из данных табл. 2, намагниченность образца НЧ-1 была в два раза больше, чем у НЧ-2 и НЧ-3, хотя частицы меньшего размера намагничиваются труднее, чем более крупные. Иными словами, при сушке НЧ-1 слипаются, действие электростатического стабилизирующего фактора ослабевает, в то время как эффективность полимерного стабилизатора не чувствительна к удалению воды, и защитный слой на наночастицах остается неизменным. Коэрцитивная сила мало отличается внутри каждой серии образцов и не зависит от способа стабилизации наночастиц (табл. 2). Отличие в значениях коэрцитивной силы между

Таблица 2. Магнитные характеристики образцов наночастиц магнетита, дисперсий наночастиц магнетита и МОНГГ

Образец	Коэрцитивная сила, Э	Намагниченность, епт/г
Сухие НЧ		
НЧ-1	114	27.50
НЧ-2	110	14.04
НЧ-3	110	13.20
Магнитные жидкости		
НЧ-1	1.3	0.32
НЧ-2	1.6	0.96
НЧ-3	1.5	1.01
МОНГГ		
МОНГГ-1	1.0	0.32
МОНГГ-2	0.6	0.13
МОНГГ-3	0.7	0.16

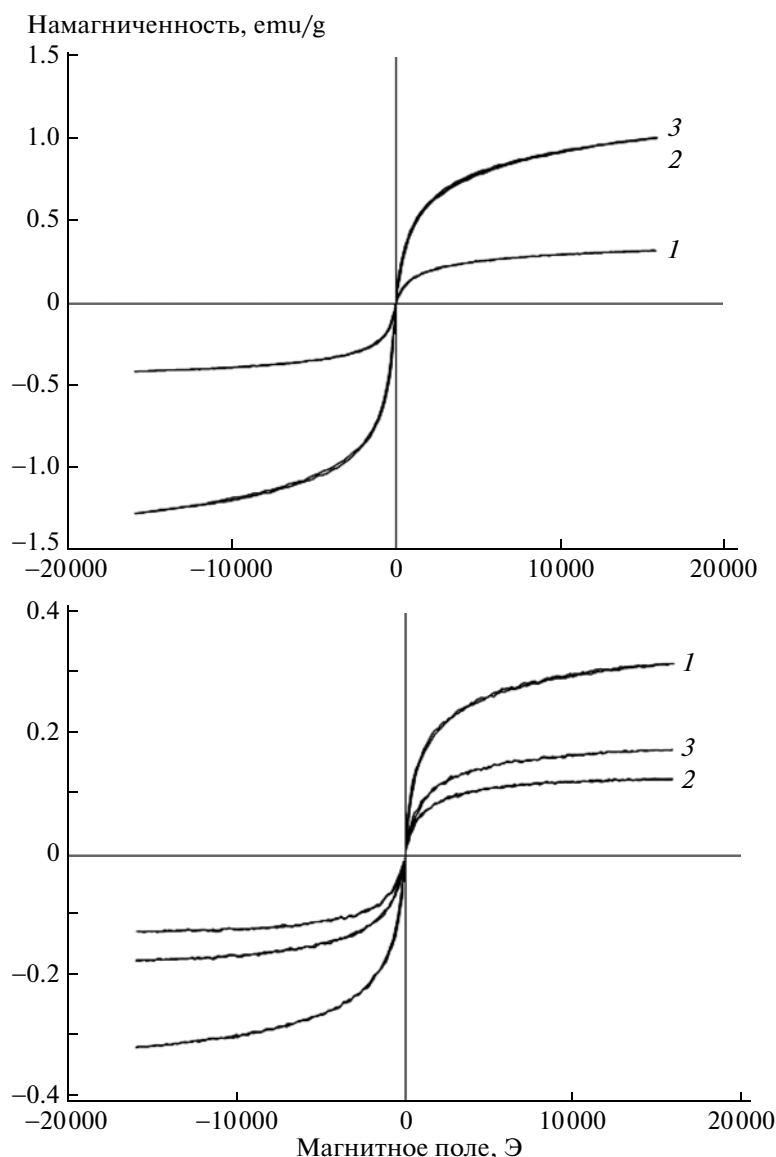


Рис. 3. Кривые намагниченности водных дисперсий наночастиц магнетита (а) и нативных МОНГГ (б). а: 1 – НЧ-1; 2 – НЧ-2, 3 – НЧ-3; б: 1 – МОНГГ-1, 2 – МОНГГ-2, 3 – МОНГГ-3.

дисперсиями наночастиц и их высушенными аналогами вызвано тем, что в водной среде частицы могут вращаться относительно поля и изменение ориентации магнитного момента может происходить в любом поле. В высушенном состоянии ориентация магнитного момента может изменяться только за счет перемагничивания частиц, а коэрцитивность определяется анизотропией материала частиц.

Значения намагниченности водных дисперсий наночастиц магнетита в 7 раз выше, чем у нативных образцов МОНГГ-2 и МОНГГ-3 (рис. 3), что обусловлено различием концентрации наночастиц в образцах МОНГГ (0.5 мас. %) и в водных дисперсиях (3 мас. %). Однако количественные данные о намагниченности МОНГГ-1 и диспер-

сии НЧ-1 практически совпадают. МОНГГ с включенными НЧ-1 имеют почти в 2 раза большую намагниченность, чем МОНГГ с НЧ-2 и НЧ-3. Можно утверждать, что тип стабилизации наночастиц является фактором, влияющим на намагниченность наночастиц и свойства ОНГГ более, чем размер НЧ и их концентрация.

Последовательность расположения зависимостей, приведенных на рис. 3б, может быть вызвана рядом причин. Пусть при формировании МОНГГ-1 происходит укрупнение НЧ-1, за счет чего увеличивается намагниченность образца. Однако коэрцитивная сила для МОНГГ-1 не сильно отличается от данных для соответствующей магнитной жидкости (табл. 2). Это означает отсутствие процессов агрегации наночастиц при

формировании МОНГГ. Вероятно тогда, НЧ-1 могут практически свободно вращаться в МОНГГ, выстраиваясь по направлению приложенного магнитного поля. Но гибридный гель обладает достаточной плотностью, чтобы ограничить свободное вращение наночастиц внутри геля, и будет еще сильнее влиять на наночастицы, если они встроены в сетку геля. Следовательно, наблюдаемые отличия возможны лишь в том случае, когда НЧ-1 не зафиксированы в стенках геля, а частицы типов НЧ-2 и НЧ-3, напротив структурированы в сетке МОНГГ. В связи с этим можно высказать предположение об отличии строения сетки геля МОНГГ-1 от МОНГГ-2 и МОНГГ-3. Косвенным подтверждением данному предположению могут служить результаты изучения физико-механических свойств МОНГГ.

Из приведенных данных следует, что свойства НЧ-1, как в высушенном состоянии, так и в составе МОНГГ заметно отличаются от НЧ-2 и НЧ-3, что можно связать с наличием защитного полимерного слоя на поверхности наночастиц. Именно он препятствует их слипанию при сушке и затрудняет вращение наночастиц, встроенных в МОНГГ. При этом заметной разницы в свойствах наночастиц, стабилизированных ПАК-1 и ПАК-2, не обнаружено. По-видимому, это можно объяснить тем, что и формирование, и структура слоев ПАК на поверхности наночастиц магнетита определяются лишь взаимодействием карбоксильных групп ПАК с гидроксильными группами на поверхности НЧ, что нивелирует различия ПАК-1 и ПАК-2.

Физико-механические свойства МОНГГ

Поскольку состав загружаемых исходных веществ для получения образцов МОНГГ был одинаковым, различия в свойствах будут зависеть в первую очередь от параметров сетки геля (природы узлов, их строения и частоты), что целесообразно соотносить с рН среды и типом наночастиц магнетита, используемых при формировании.

Были получены зависимости равновесной степени набухания (табл. 3) и модуля сдвига (рис. 4) от концентрации наночастиц магнетита в образцах МОНГГ.

Для всех серий МОНГГ в процессах набухания в избытке воды проявилась одна и та же тенденция: с повышением концентрации любых наночастиц магнетита увеличивается абсорбционная способность МОНГГ, как у нативных форм, так и у аналогичных им предварительно высушенных образцов. Кинетика набухания во всех случаях имела схожие закономерности: основные изменения в скорости поступления воды происходили за первые 20 мин, далее степень набухания постепенно возрастала во времени, достигая равновесного значения после 150 мин от начала процесса.

Таблица 3. Равновесная степень набухания образцов МОНГГ

тип НЧ	Магнетит		α , г/г	
	[НЧ], мас. %		нативный МОНГГ	высушенный МОНГГ
Нет*	0		5.56	0.93
НЧ-1	0.03		5.64	1.33
	0.25		5.85	1.44
	0.50		5.98	1.67
	1.00		6.90	2.78
	1.50		6.96	3.05
НЧ-2	0.03		7.05	1.35
	0.25		7.62	1.52
	0.50		8.81	1.78
	1.00		9.90	2.11
	1.50		10.52	2.18
НЧ-3	0.03		7.63	2.03
	0.25		7.93	3.06
	0.50		8.32	3.17
	1.00		8.73	3.29
	1.50		9.08	3.35

* ОНГ формировали при рН 7.0.

Равновесная степень набухания нативных образцов серий МОНГГ-2 и МОНГГ-3 больше в среднем в 1.5 раза, чем у образцов МОНГГ-1 и ОНГГ (геля без включенных НЧ магнетита) (табл. 3). Можно предположить, что наночастицы магнетита изменяют надмолекулярную упаковку цепей ПВП и влияют на параметры сетки геля. Меньшая способность к набуханию образцов МОНГГ-1, чем у остальных МОНГГ, вероятно, обусловлена структурными отличиями между ними.

Ранее было показано, что при десорбции воды из гибридных гидрогелей наступают структурные перестройки, необратимо меняющие их нативную структуру [27]. Исключительность образующейся первичной структуры ОНГГ и ее лабильность отмечали в работе [29], особенно в случае полного обезвоживания в процессе высушивания таких ОНГГ. Авторы работ указывали на изменения структуры гибридного геля на макро- и микроуровнях, в том числе за счет процессов агрегирования первичных частиц кремнезема, приводящие к понижению способности к набуханию в избытке воды у высушенного ОНГГ. По-видимому, явные отличия в значениях равновесной степени набухания (табл. 3) у нативных форм МОНГГ и у тех, что были предварительно высушены, вызваны аналогичными причинами.

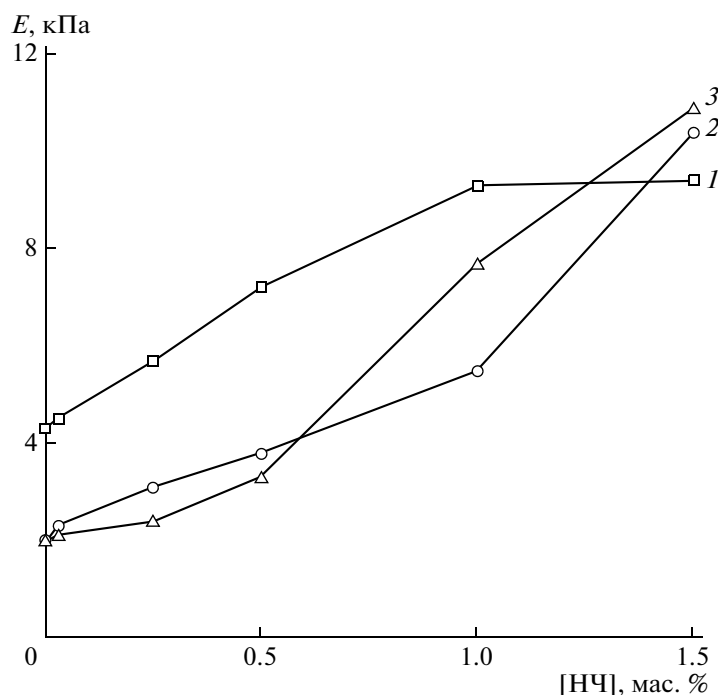


Рис. 4. Зависимость модуля сдвига от концентрации наночастиц магнетита в МОНГГ-1 (1), МОНГГ-2 (2) и МОНГГ-3 (3).

Изменение модуля сдвига образцов МОНГГ от концентрации наночастиц магнетита (рис. 4) больше зависит от типа наночастиц, чем от их количества. Установлено, что чем выше концентрация введенных наночастиц магнетита в ОНГГ, тем прочнее становится гидрогель. Действие НЧ-1 в составе МОНГГ-1 можно описать как соответствующее неактивному наполнителю, который упрочняет материал, не затрагивая сетку геля, причем “концентрация насыщения” наночастиц равна 1 мас. %. С последующим увеличением концентрации наночастиц в МОНГГ модуль сдвига перестает существенно меняться. Для МОНГГ-1 значения модуля почти в 2 раз больше, чем МОНГГ-2 и МОНГГ-3 в области концентраций НЧ до 1 мас. %. Исключение составляют те образцы, в которых концентрация наночастиц магнетита наибольшая (1.5 мас. %). Тут лучшими характеристиками обладают МОНГГ-2 и МОНГГ-3.

Разные “нулевые” точки на рис. 4 (4.3 и 2.0 кПа) соответствуют модулям сдвига для ОНГГ, определенным при рН 7.0 и 4.5. Подкисление раствора ПВП катализирует золь-гель превращения ТМОС, способствует увеличению скорости реакции гидролиза [30]. При этом в зависимости от кислотности среды образуются частицы кремнезема с разной морфологией, что может влиять на формирование сетки геля и приводить к различию в прочностных свойствах

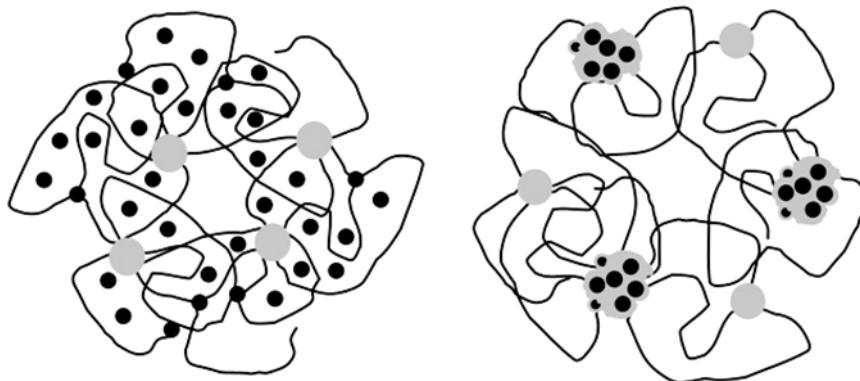
ОНГГ (рН 4.5) и у МОНГГ-2 и МОНГГ-3, особенно в образцах с концентрацией наночастиц менее 0.5 мас. %.

При формировании МОНГГ-2 и МОНГГ-3 водная среда имеет слабокислотный рН, поскольку одними из используемых исходных компонентов являются дисперсии НЧ-2 и НЧ-3. Причем кислотные группы локализованы в поверхностной оболочке этих наночастиц магнетита. Не исключено, что цепи полиорганосилоксана будут образовываться в непосредственной близости от поверхности НЧ магнетита, и, скорее всего, обвивать их. Появление слоя кремнезема на поверхности НЧ-2 и НЧ-3 отразится на их подвижности в магнитном поле и дополнительно понизит намагниченность МОНГГ-2 и МОНГГ-3 (рис. 3б) по сравнению с результатами, полученными для одноименных водных дисперсий наночастиц.

Были проведены следующие эксперименты: при перемешивании ТМОС добавляли по каплям к каждой из дисперсий НЧ магнетита (концентрация наночастиц 1 мас. %) в объемном соотношении 1:3. Через 5 мин система, содержащая НЧ-1, превратилась в плотный, но хрупкий гидрогель, который легко крошился при легком механическом воздействии. В двух других опытах системы оставались однородными и вязкими достаточно долго и только через 12 ч сформировались аналогичные гидрогели. Трехмерные структуры в присутствии НЧ-2 и НЧ-3 образуются значительно медленнее, происходят процессы,

замедляющие поликонденсацию и рост разветвленных, соединяющихся по объему кремнеземных цепей. В свою очередь введение наночастиц магнетита в концентрации 3 мас. % в раствор ПВП и выдерживание этих смесей во времени не приводило ни к образованию геля, ни к видимому повышению вязкости раствора.

При образовании МОНГГ-2 и МОНГГ-3, следует ожидать формирования структуры типа



В МОНГГ-1 частицы кремнезема (серые кружки) находятся в узлах сетки геля, которые связывают макромолекулы ПВП между собой и в единый пространственный гель, ячейки которого содержат НЧ-1 (черные кружки), что разрушает упаковку макромолекул ПВП. В процессе подготовки смеси для последующего формирования гибридного материала НЧ-1 предварительно диспергировали в растворе ПВП. По-видимому, на этой стадии происходила адсорбция участков макромолекул ПВП на их поверхности, и взаимодействие НЧ-1 с полиорганосилоксанами оказывалось невозможным, как и их включение в сетку геля. В результате, наночастицы магнетита имеют возможность перемещаться в геле, усиливается прочность всего материала и карбонильные группы в звеньях ПВП (центры взаимодействия гибридной гидрогелевой матрицы и воды) становятся более доступными для молекул воды.

Для МОНГГ-2 и МОНГГ-3 точками связывания макромолекул ПВП выступают не только наночастицами кремнезема (серые кружки), но и объединенные кластеры, в которых сосредоточены наночастицы магнетита и кремнеземный компонент. Эти кластеры и попавшие внутрь них участки цепей ПВП являются участками взаимопроницающих сеток. С увеличением числа наночастиц магнетита в МОНГГ-2, как и в МОНГГ-3, больше кремнезема будет расходоваться на образование узлов смешанного типа, а доля “традиционных” узлов понижается, но их суммарный эффект обеспечивает образование сопоставимых с МОНГГ-1 по свойствам гибридных гелей.

“сетка в сетке”, поскольку цепи полиорганосилоксанов взаимодействуют и с цепями ПВП [23], и с наночастицами магнетита [17], а строение сетки МОНГГ-1 подобное ОНГГ [23] с незначительным отличием на введенные НЧ-1. Основываясь на перечисленных выше доводах, можно предложить следующие варианты структур МОНГГ:

Предложенные схемы структур МОНГГ объясняют различия в магнитных и физико-механических свойствах, а именно, тенденции изменения величин намагниченности, модуля сдвига и равновесной степени набухания образцов МОНГГ в зависимости от типа и числа наночастиц магнетита. Также они дают представление, как, меняя поверхностный слой у наночастиц магнетита, можно управлять строением сетки геля и получать материал с требуемыми характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balazs A.C., Emrick T., Russel T.P. // *Science*. 2006. V. 314. № 5802. P. 1107.
2. Nayak S., Lyon L.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 47. P. 7686.
3. Sun Y., Liu Y., Zhao G., Zhou X., Gao J., Zhang Q. // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 4625.
4. Zhang T., Wu Y., Pan X., Zheng Z., Ding X., Peng Y. // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. № 6. P. 1625.
5. Whittington A.P., Nguyen S.T., Kim J.-H. // *Nanoscape*. 2009. V. 6. № 1. P. 26.
6. Liua T.-Y., Hua S.-H., Liua K.-H., Liub D.-M., Chen S.-Y. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 304. № 1. P. 397.
7. De Paoli V.M., De Paoli Lacerda S.H., Spinu L., Ingber B., Rosenzweig Z., Rosenzweig N. // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 13. P. 5894.
8. Paulino A.T., Fajardo A.R., Junior A.P., Munizo E.C., Tambourgi E.B. // *Polym. Int.* 2011. V. 60. № 9. P. 1324.
9. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. // *Chem. Rev.* 2005. № 105. P. 1025.

10. Wang X., Mitchell D.R.G., Prince K., Atanacio A.J., Caruso R.A. // J. Chem. Mater. 2008. V. 20. № 12. P. 3917.
11. Guo L., Huang Q.-J., Li X.-Y., Yang S. // Langmuir. 2006. V. 22. № 18. P. 7867.
12. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531.
13. Кирилина Ю.О. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2009.
14. Зубов В.П., Ищенко А.А., Стороженко П.А., Бакеева И.В., Кирилина Ю.О., Фетисов Г.В. // Докл. РАН. 2011. Т. 437. № 6. С. 768.
15. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
16. Баранов Д.А., Губин С.П. // РЭНСИТ. 2009. Т. 1. № 1–2. С. 129.
17. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 1222.
18. Wei S., Zhang Y., Xu J. // Colloids Surf. A. 2007. V. 296. № 1–3. P. 51.
19. Ge J., Hu Y., Biasini M., Dong C., Guo J., Beyertmann W.P., Yin Y. // Nanocrystals. Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 7153.
20. Егорова Е.А., Зубов В.П., Бакеева И.В., Черникова Е.В., Литманович Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. № 9. С. 1147.
21. Loiseau J., Doërr N., Suau J.M., Egraz J.B., Llauro M.F., Ladaviere C. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 9. P. 3066.
22. Massart R. // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. № 2. P. 1247.
23. Кирилина Ю.О., Бакеева И.В., Булычев Н.А., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 4. С. 705.
24. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 750.
25. Китайгородский А.И. // Рентгеноструктурный анализ мелко-кристаллических и аморфных тел. М.-Л.: ГИТТЛ, 1952.
26. Battle X., Labarta A. // J. Phys. D. 2002. V. 35. № 6. P. R15.
27. Ortega D. Structure and Magnetism in Magnetic Nanoparticles // Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications / Ed. by N.T.K. Thank. New York: CRC Press, 2012.
28. Кулагина Г.С., Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 2. С. 40.
29. Бакеева И.В., Озерина Л.А., Озерин А.Н., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 5. С. 776.
30. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1. [Ralph K. Iler. THE CHEMISTRY OF SILICA: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. By John Wiley & Sons. Publication New York-Chichester-Brisbane-Toronto: A Wiley-Interscience, 1979].