

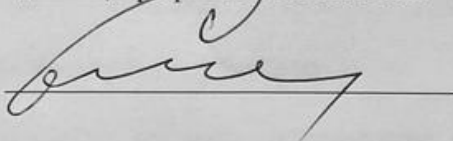
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

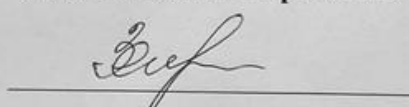
**ТЕРМОДИНАМИКА АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В
МАГНИТОПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА
ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ПРИРОДЫ**

Направление подготовки 04.04.01 «Химия»

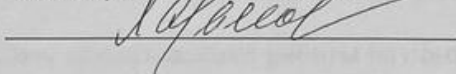
Зав. кафедрой:
д. х. н., проф. В. Я. Сосновских



Магистерская диссертация
Земовой Юлии Сергеевны



Нормоконтролер:
к. х. н., доц. Л. В. Адамова



Научные руководители:
к. х. н., доц. Т. В. Терзиян



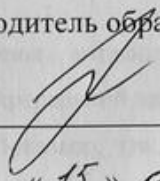
Екатеринбург

2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель образовательной программы

 (Е. С. Буянова)
« 15 » февраля 2021 г.

Код, наименование направления: 04.04.01 «Химия»

Наименование программы: «Химия»

Группа: МЕНМ-290408

ЗАДАНИЕ


на выполнение выпускной квалификационной работы

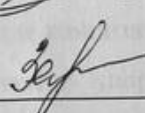
студента Земовой Юлии Сергеевны

Квалификация: Магистр

Провести научное исследование по теме: Термодинамика адгезионного взаимодействия в магнитонаполненных композитных пленках на основе полимерных матриц различной химической природы

Срок представления работы научному руководителю: «__» _____ 2021 г.

Научный руководитель  (Т. В. Терзиан)

Задание принял к исполнению  (Ю. С. Зимова)

РЕФЕРАТ

магистерской диссертации Земовой Юлии Сергеевны на тему «Термодинамика адгезионного взаимодействия в магнитонаполненных композитных пленках на основе полимерных матриц различной химической природы», включающей в себя 58 страниц печатного текста, 5 таблиц, 25 рисунков, 63 библиографических ссылок.

Получены композиции на основе альгината натрия и фторкаучука СКФ-26, наполненные частицами магнитных материалов: Ni, Fe, Fe₃O₄, SrFe₁₂O₁₉, MQR-Системы изучены методами изотермической микрокалориметрии, механического динамического анализа и магнитометрии.

Методом микрокалориметрии измерены энтальпии смешения компонентов композитных пленок и рассчитаны значения предельной энтальпии адгезии полимерных матриц к поверхности магнитных порошков. Показано, что для систем на основе СКФ-26 энтальпия адгезии является отрицательной величиной, абсолютные значения которой увеличиваются в ряду Ni-Fe-Fe₃O₄. В системах альгинат натрия/Ni и альгинат натрия/Fe реализуется атермическое смешение, а в системах альгинат натрия/ФС и альгинат натрия/Fe₃O₄ – экзотермическое.

С помощью метода ДМА получены концентрационные зависимости динамических модулей потерь и упругости, а также угла сдвига для систем на основе раствора альгината натрия и магнитных порошков Fe, Fe₃O₄ и SrFe₁₂O₁₉ при частоте 1 Гц и напряжении 1 Па. Обнаружено, что с увеличением концентрации частиц неорганического вещества в суспензиях наблюдается увеличение динамических модулей и уменьшение угла сдвига, причем для суспензии, содержащей магнетит, характер течения не меняется. При течении суспензий, содержащих порошки Fe или SrFe₁₂O₁₉ начинают преобладать упругие свойства.

Методом магнитометрии для систем СКФ-26/Ni и СКФ-26/Fe были получены петли магнитного гистерезиса в диапазоне напряженности магнитного поля от -15 кЭ до 15 кЭ. Показано, что с ростом содержания порошка в композите остаточная намагниченность и намагниченность насыщения не меняются, а коэрцитивная сила уменьшается, т. е. на размагничивание магнитного материала требуется меньше энергии.

Методом магнитометрии получены данные для систем на основе альгината натрия, содержащих 30% Fe или Fe₃O₄. Обнаружено, что для системы альгинат натрия/Fe значения намагниченности насыщения для композита больше, чем для индивидуального порошка Fe, что может быть обусловлено упорядочением спинов на поверхности магнитных частиц при формировании композита.

ABSTRACT

of the master's thesis of Yulia Zemova on the topic "Thermodynamics of adhesive interaction in magnetically filled composite films based on polymer matrices of various chemical nature", which includes 57 pages of printed text, 5 tables, 25 figures, 63 bibliographic references.

Compositions based on sodium alginate and SKF-26 fluoro-rubber filled with particles of magnetic materials: Ni, Fe, Fe_3O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, MQP-systems were studied by isothermal microcalorimetry, mechanical dynamic analysis and magnetometry.

The enthalpy of mixing of composite film components was measured by microcalorimetry and the values of the limiting enthalpy of adhesion of polymer matrices to the surface of magnetic powders were calculated. It is shown that for systems based on SKF-26, the enthalpy of adhesion is a negative value, the absolute values of which increase in the series Ni-Fe- Fe_3O_4 . In the sodium alginate/Ni and sodium alginate/Fe systems, athermic mixing is realized, and in the sodium alginate/FS and sodium alginate/ Fe_3O_4 systems, exothermic mixing is realized.

The DMA method is used to obtain the concentration dependences of the dynamic loss and elasticity modulus, as well as the shear angle, for systems based on a solution of sodium alginate and magnetic powders Fe, Fe_3O_4 , and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ at a frequency of 1 Hz and a voltage of 1 Pa. It is found that with an increase in the concentration of inorganic matter particles in the suspensions, an increase in the dynamic modules and a decrease in the shear angle are observed, and for a suspension containing magnetite, the flow pattern does not change. During the course of suspensions containing Fe or $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders, elastic properties begin to prevail.

Magnetic hysteresis loops in the magnetic field strength range from -15 kE to 15 kE were obtained by magnetometry for the SKF-26/Ni and SKF-26/Fe systems. It is shown that with an increase in the powder content in the composite, the residual magnetization and saturation magnetization do not change, and the coercive force decreases, i.e., less energy is required to demagnetize the magnetic material.

Data for systems based on sodium alginate containing 30% Fe or Fe_3O_4 were obtained by magnetometry. It is found that for the sodium alginate/Fe system, the saturation magnetization values for the composite are greater than for the individual Fe powder, which may be due to the ordering of spins on the surface of magnetic particles during the formation of the composite.

МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	3
МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	7
ВВЕДЕНИЕ	9
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	10
1. Литературный обзор.....	10
1.1. Полимерные композиционные материалы	10
1.2. Полисахариды	12
1.3. Магнитные полимерные материалы	13
1.4. Межмолекулярное взаимодействие в ПКМ	18
2. Постановка задачи	26
3. Экспериментальная часть	27
3.1. Объекты исследования.....	27
3.1.1. Полимеры.....	27
3.1.2. Наполнители	27
3.2 Методы и методики исследования	31
3.2.1. Методика приготовления ПКМ	31
3.2.2. Метод изотермической микрокалориметрии	32
3.2.3. Метод динамического механического анализа	34
3.2.4. Метод вибрационной магнитометрии	36
4. Результаты и их обсуждение	38
4.1. Изучение межфазного взаимодействия методом калориметрии .. Ошибка! Закладка не определена.	
4.2. Изучение реологических свойств суспензий методом ДМА ... Ошибка! Закладка не определена.	
4.3. Изучение магнитных свойств методом магнитометрии Ошибка! Закладка не определена.	
ВЫВОДЫ	39

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	41
------------------------	----

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие обозначения и сокращения

$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ – предельная энтальпия адгезии

ΔG_m – энергии Гиббса смешения

ΔH_m – энтальпия смешения

$\Delta H_{\text{взаим}}$ – энтальпия взаимодействия

$\Delta H_{\text{смач}}$ – энтальпия смачивания

d – плотность вещества

$D_{\text{БЭТ}}$ – характерный размер сферических частиц

G' – динамический модуль упругости

G'' – динамический модуль потерь

l_0 – характерная толщина поверхностного адгезионного слоя

$M_{\text{ост}}$ – остаточная намагниченность

$M_{\text{нас}}$ – намагниченность насыщения

$S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности порошка

$W_{\text{адг}}$ – работа адгезии

γ – увеличение доли вакансий вблизи поверхности

δ – угол сдвига

$\Delta H_{\text{стр}}$ – структурный вклад энтальпии смешения

ϵ_{22} – энергия когезии полимера

θ – краевой угол смачивания

μ – магнитная проницаемость

σ – поверхностное натяжение

ω_1 – массовая доля полимера

ω_2 – массовая доля наполнителя

БКМ-5 – сополимер бутилметакрилата с 5 масс. % метакриловой кислоты

БЭТ – теория Брунауэра-Эммета-Теллера

ДМА – динамический механический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

M – намагниченность магнитного поля

ММТ – монтмориллонит

H – напряженность магнитного поля

H_c – коэрцитивная сила

ОКР – область когерентного рассеяния

ПАК – полиакриловая кислота

ПВА – поливинилацетат

ПВДФ – поливинилиденфторид

ПКМ – полимерные композитные материалы

РФА – рентгенофазовый анализ

ФС – феррит стронция

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композитные материалы в настоящее время являются актуальными объектами исследования. Особое внимание уделяется магнитным полимерным композициям, где дисперсные частицы магнитного вещества выступают в роли наполнителя, а полимерная матрица в роли связующего. Магнитонаполненные полимерные композитные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Такие материалы используются в акустических системах, бесконтактных датчиках, периферийных устройствах компьютеров, мобильных телефонах, магнитоуправляемых биосовместимых системах для доставки лекарств. Область применения магнитных композитных материалов определяет природа полимерной матрицы. Так, для использования во многих механических приложениях, полимерная матрица должна обладать высокой эластичностью. Таким требованиям отвечают каучуки, в частности фторкаучук СКФ-26 – сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена $[-CF_2-CH_2-]_n[-CF_2-CF(CF_3)-]_m$. Для использования в медицине полимерная матрица должна быть нетоксичной, экологически безопасной, биоразлагаемой и биосовместимой. Таким требованиям отвечают биополимеры, в частности альгинат натрия. Альгинат натрия является полисахаридом, состоящим из Na замещенных звеньев α -L-гулуруновой и β -D-маннуруновой кислот.

Для полимерных композитных материалов одним из факторов, определяющих их свойства, является взаимодействие на границе раздела фаз. Такое взаимодействие можно оценить методом изотермической микрокалориметрии посредством экспериментального измерения тепловых эффектов растворения полимерных композитов и последующим расчетом энтальпии адгезии. Еще одним методом, с помощью которого можно оценить взаимодействия на границе раздела фаз, является измерение реологических характеристик суспензий раствора полимера и наполнителя методом динамического механического анализа. Данная оценка необходима для комплексного понимания процессов, происходящих на границе раздела фаз «наполнитель - полимерная матрица».

Поэтому целью данной работы стало изучение межфазного взаимодействия в композитных материалах на основе альгината натрия и СКФ-26 и магнитных дисперсных порошков Ni, Fe, Fe₃O₄, SrFe₁₂O₁₉, MQP-B с помощью методов микрокалориметрии и динамического механического анализа, а также изучение магнитных характеристик композитов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Литературный обзор

1.1. Полимерные композиционные материалы

Композиционные материалы (композиты) – гетерогенные системы, которые состоят из непрерывной фазы, называемой матрицей, и наполнителя, которой образует с матрицей границу раздела. В качестве матрицы в различных областях знания могут рассматриваться вещества различной природы: металлические, керамические, органические. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих [1].

Композиты, в которых матрицей служит полимерное вещество, называются полимерными композиционными материалами (ПКМ).

К ПКМ относят:

- наполненные полимеры, содержащие дисперсные минеральные или органические наполнители, а также дискретные волокна;
- полимеры, содержащие непрерывные неорганические или органические волокна, расположенные в матрице упорядоченно или хаотично;
- смеси полимеров, не способных к взаимному растворению друг в друге, характеризующиеся определенным распределением частиц полимера одной природы в матрице другого полимера [1].

В качестве наполнителей в ПКМ могут выступать самые разнообразные вещества и материалы, содержание которых также может меняться в широких пределах.

Наполнители классифицируют по агрегатному состоянию, по химической природе, по морфологии и степени дисперсности частиц.

С точки зрения агрегатного состояния наполнителями для производства полимерных композиционных материалов могут служить газообразные (пористые полимеры), жидкие (масла) и твердые вещества. Среди большого разнообразия наполнителей наибольшее распространение получили твердые наполнители.

По химической природе наполнители разделяют на органические и неорганические, которые в свою очередь подразделяются на природные и синтетические.

По форме частиц наполнителей можно выделить следующие типы морфологии: сферические, округлые, хлопьевидные или бесформенные.

По размеру частиц наполнители разделяют на две группы: низкодисперсные и высокодисперсные. Высоккодисперсные наполнители – типичные коллоидные частицы, размер которых находится в интервале значений от 10^{-7} до 10^{-9} метра. Низкодисперсные

наполнители – грубые дисперсии, размер частиц которых, $10^{-5} - 10^{-6}$ метра, кроме того, такие наполнители могут содержать частицы большего размера [2].

Еще одним подходом к классификации наполнителей является их деление по признаку влияния на эксплуатационные свойства композитных материалов. Так, если наполнитель не изменяет какие-либо характеристики композита, его классифицируют как «неактивный». Группе неактивных наполнителей противопоставляют «активные», введение которых в полимерную матрицу изменяет ее свойства. Неактивные наполнители вводятся для снижения расхода полимерного материала, и они не влияют на эксплуатационные свойства получаемого композита. Активные наполнители улучшают эксплуатационные свойства полимеров, как правило, механические. Варьирование природы матрицы и активного наполнителя, их соотношения, а также степени дисперсности и других характеристик наполнителя позволяет получать широкий спектр материалов с требуемым набором свойств [3].

Также наполнители можно разделить на традиционные и специальные. К традиционным относятся наполнители, используемые в промышленных масштабах с целью улучшения механических характеристик материалов. А специальные наполнители используются для придания ПКМ специфических свойств, например, магнитных, оптических, электрических.

Магнитные полимерные композиты – это композиты, в которых полимерная матрица сочетается с дисперсными частицами магнитного вещества. Магнитными частицами являются, например, некоторые металлы и их оксиды. Выбор матрицы таких материалов определяется целями дальнейшего использования магнитного композита. В качестве матрицы для магнитных полимерных материалов могут использоваться разнообразные полимеры. Например, каучуки, в этом случае получаемый композит будет называться термином «магнитоэласт» [4]. По механическим свойствам магнитоэласты приближаются к резине, а именно характеризуются высокой эластичностью при небольших механических нагрузках. За счет сочетания эластичности и магнитного отклика их могут применять в различных устройствах для создания постоянных магнитов, магнитопроводов, уплотнителей и удерживающих или скрепляющих элементов [5].

Также в качестве матрицы могут быть использованы полимеры, обладающие особыми диэлектрическими свойствами, например, сегнетоэлектрическими. Одним из таких полимеров является поливинилиденфторид. Тогда такой композитный материал будет относиться к классу мультиферроиков. Это материалы, включающие в себя как минимум два вида упорядочения: ферромагнитное и сегнетоэлектрическое. Связь между магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением оценивается магнитоэлектрическим

эффектом, то есть зависимостью диэлектрической проницаемости от магнитного поля. Свойствами мультиферроиков обладают композиты на основе ПВДФ и его сополимеров, содержащие ZnFe_2O_4 [6], LaFeO_3 [7], LaBaMnO_4 [8], BiFeO_3 [9]. Основное применение таких материалов – магнитная память, приводы, многофункциональные датчики, резонаторы, сенсоры микроволновые устройства, устройства сбора энергии и других приборах, которые работают как магнитные переключатели при изменении электрических полей [10].

Если композит создан на основе биополимера, то получаются биосовместимые магнитные системы. Биополимерные композиты широко используются в качестве важных и экологически чистых материалов во многих областях медицины. Причина в том, что эти материалы нетоксичны, экологически безопасны, биоразлагаемы и биосовместимы, что очень важно для их биомедицинского использования. Такие материалы применяются для транспортировки лекарств [11]. Они являются перспективными системами в борьбе с раком, как альтернатива химиотерапии [12]. Также такие системы имеют большой потенциал применения в качестве многофункциональных материалов для устранения загрязнений в окружающей среде [13, 14].

1.2. Полисахариды

Как было сказано выше, основой полимерных композиционных материалов являются высокомолекулярные соединения различных классов, в том числе и биополимеры, в частности полисахариды.

Полисахариды – это высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов. По химической природе полисахариды стоит рассматривать как полигликозиды (полиацетали): каждое звено моносахарида связано с другими звеньями гликозидными связями [15].

Полисахариды можно классифицировать по разным признакам. По структуре цепи различают гомополисахариды, полимерная цепь которых состоит из остатков одного моносахарида, и гетерополисахариды, полимерная цепь которых состоит из остатков разных моносахаридов. Также полисахариды можно разделить по их происхождению: животного происхождения (гликоген, хитин) и растительного (целлюлоза, крахмал, альгиновая кислота).

Широко применяемым растительным полисахаридом является альгиновая кислота, а также ее соли, в частности альгинат натрия. Альгинат натрия состоит из натрий замещенных остатков β -D-маннурановой и α -L-гулурановой кислот, соединенных (1→4)-связями. Структурная формула альгината приведена на рисунке 1.1.

Получают альгинат натрия экстракцией из бурых водорослей, путем обработки водными растворами щелочей, обычно NaOH. Экстракт фильтруют, и к фильтрату добавляют хлорид натрия для осаждения альгината [16].

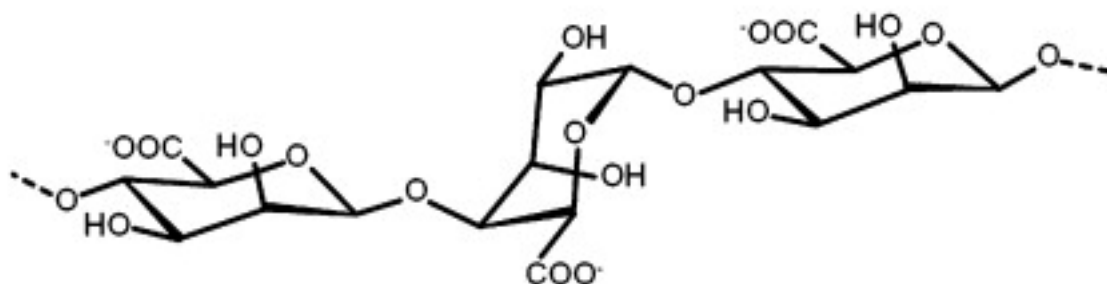


Рисунок 1.1 – Структурная формула аниона альгиновой кислоты

Благодаря физикохимическим свойствам альгинат натрия имеет широкое применение в пищевой промышленности, косметологии, а также биотехнологии, фармацевтике и медицине.

Кроме таких свойств как биосовместимость, биоразлагаемость и нетоксичность, альгинат натрия проявляет различные виды биологической активности (антиоксидантная, антимикробная, иммуномодулирующая, противовирусная, гемостатическая) [17]. Поэтому альгинат натрия является одним из перспективных материалов для использования в медицине: в инженерии костной ткани (для восстановления кожи, хрящей, кости и сердечной ткани) [18, 19], в составе ранозаживляющих покрытий [20], в системе доставки лекарственных препаратов [21]. Также альгинат натрия может применяться для адсорбции тяжелых металлов из водных растворов [22].

Также в медицине могут использоваться и композитные материалы на основе альгината натрия. Так, в работе [23] был предложен метод получения композитного материала на основе альгината натрия и фосфата кальция. Данные композиты могут использоваться в медицине, а именно травматологии и ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и хирургической стоматологии, для изготовления материалов, предназначенных для заполнения костных дефектов.

1.3. Магнитные полимерные материалы

Магнитные полимерные композиционные материалы широко изучаются с различных точек зрения. С точки зрения традиционных свойств полимерных композитов, изучаются механические и специальные эксплуатационные характеристики: газо- и водопроницаемость, диэлектрические спектры, оптические свойства и др. Кроме этого, изучаются магнитные характеристики в сопоставлении со свойствами традиционных магнитных материалов неорганической природы.

Для характеристики магнитных свойств материала используется величина магнитной проницаемости (μ), которая показывает во сколько раз индукция магнитного поля в веществе, отличается от индукции магнитного поля в вакууме. Вещества по действию на них внешнего магнитного поля можно разделить на три основные группы: диамагнетики ($\mu < 1$), парамагнетики ($\mu > 1$) и ферромагнетики ($\mu \gg 1$). Последние значительно увеличивают магнитное поле и сохраняют намагниченность в его отсутствии, т. е. являются постоянными магнитами. В ферромагнетиках возникают области самопроизвольной (спонтанной) намагниченности – домены. Во внешнем магнитном поле границы доменов начинают смещаться, так чтобы магнитные моменты доменов совпадали с ориентацией внешнего поля [24].

Основными характеристиками ферромагнитного материала являются величины, полученные с помощью петли магнитного гистерезиса (рис. 1.2). Петля гистерезиса отражает связь между напряженностью приложенного магнитного поля (H) и намагниченностью (M), которая определяется как магнитный момент единицы объема вещества. На рисунке 1.1 приведен типичный вид петли магнитного гистерезиса [25]. Анализируя петлю гистерезиса, можно получить три основных характеристики, а именно намагниченность насыщения (M_s), остаточную намагниченность (M_r) и коэрцитивную силу (H_c). Намагниченность насыщения характеризуется состоянием магнитного материала, при котором его намагниченность достигает предельного значения. Остаточная намагниченность количественно оценивается величиной намагниченности, сохраняющейся в образце после того, как он был намагничен внешним магнитным полем до насыщения, а затем напряженность поля сведена до нуля. Коэрцитивная сила количественно определяется как напряженность поля, необходимая для изменения намагниченности тела от значения M_r до нуля [26].

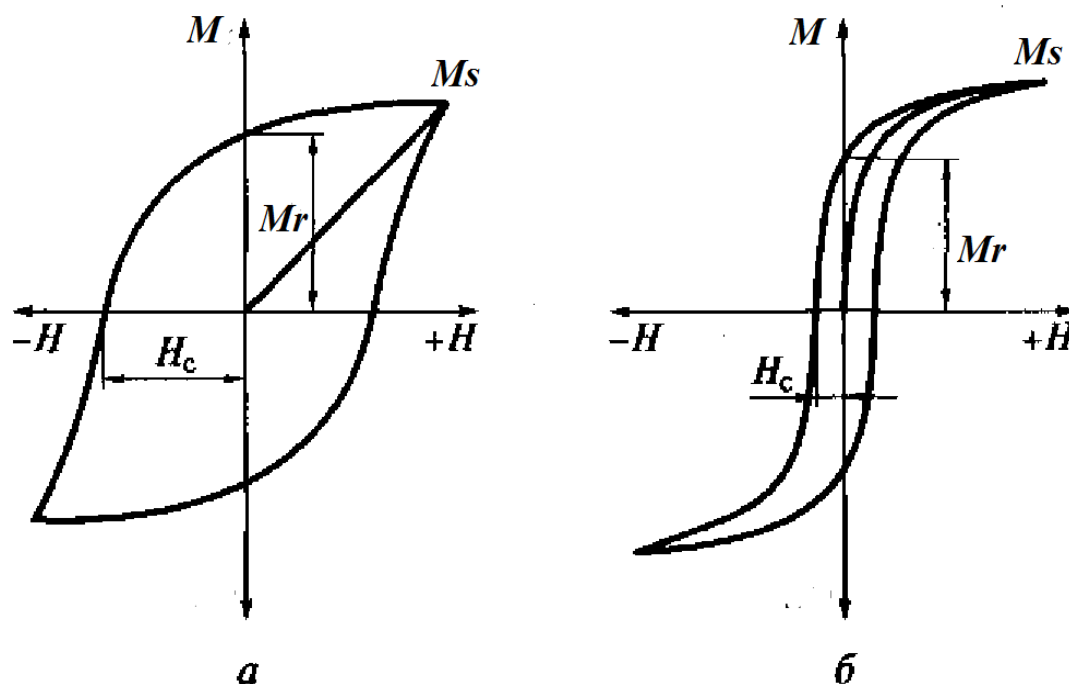


Рисунок 1.2 – Петля магнитного гистерезиса для: а) магнитотвердых; б) магнитомягких материалов

По форме петли гистерезиса можно судить об особенностях свойств различных видов магнитных материалов. Различают магнитомягкие и магнитотвердые материалы. Магнитомягкие материалы обладают малой коэрцитивной силой, т. е. имеют узкую петлю гистерезиса [27]. Такие материалы быстро намагничиваются в том числе и в слабых магнитных полях, но и быстро теряют намагниченность при снятии магнитного поля. Легкость намагничивания связана с магнитоизотропностью, то есть магнитные свойства одинаковы во всех направлениях. Так как в материале отсутствует анизотропия, магнитные моменты способны легко поворачиваться в направлении поля, поэтому внутри материала не возникают механические напряжения, которые, в свою очередь, мешают движению доменных границ. Магнитомягкими материалами являются микро- и наночастицы железа, кобальта, никеля, ферромагнитные сплавы Ni и Fe, магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнитомягкие ферриты никеля и цинка [28].

Магнитотвердые материалы характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы, т. е. имеют широкую петлю гистерезиса. Магнитотвердыми материалами являются микрочастицы феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ или феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, сплава Nd-Fe-B, сплава самария и кобальта (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) [28]. Полимерные композиции на основе магнитотвердых частиц могут быть использованы для производства эластичных постоянных магнитов.

Неорганические магнитные материалы, как магнитотвердые, так и магнитомягкие в виде порошков, используются как наполнители для магнитных композитных полимерных материалов. Сочетая магнитные свойства наполнителя и механические свойства полимерной матрицы, можно получить легкий и эластичный ферромагнитный материал.

Одним из направлений использования магнитных полимерных композитов, содержащих магнитомягкие частицы, является создание экранов для поглощения электромагнитных волн. Частицы Fe_3O_4 считаются лучшим магнитным материалом для этих целей из-за их превосходных магнитных и диэлектрических свойств. Использование этих частиц в сочетании с полимерами позволяет получить материалы с уникальными механическими свойствами для защиты приборов и датчиков, чувствительных к электромагнитному излучению. В качестве полимерных матриц могут быть использованы полипропилен и натуральный каучук [29].

Другим направлением использования магнитомягких частиц в сочетании с полимерами является получение магнитоэластов. Так, в работе [30] изучены композиты на основе силикона и магнитомягких частиц GaFe . Под действием магнитного поля такой материал изменяет свои механические свойства, что может быть использовано для производства различных сенсоров.

Магнитотвердые наполненные полимерные композиты используются в качестве аналогов постоянных магнитов, например, в деталях для телевизионной аппаратуры [31], компьютерной и контрольно-измерительной технике [32]. Композитные материалы имеют существенные преимущества по сравнению с традиционными магнитами, получаемые спеканием, среди которых можно отметить высокую воспроизводимость и стабильность магнитных свойств, большой срок службы, возможность получать изделия сложной формы, хорошую механическую прочность. Так, в работе [33] исследовался композит на основе хитозана, наполненный гибридным наполнителем CoFe_2O_4 -целлюлоза. Такие материалы могут использоваться для преобразователей, например громкоговорителей. Целью данной работы стало получение гибких композитов в виде тонких пленок с высокой намагниченностью. Выбор в качестве матрицы хитозана обусловлен тем, что такой полимер является нетоксичным и биоразлагаемым, что соответствует требованиям защиты окружающей среды. Кроме того, матрица из биополимера полимера обеспечивает хорошую механическую прочность.

Традиционно, магнитные полимерные композиты изучаются с точки зрения влияния природы, содержания и размеров магнитных частиц на магнитные характеристики композитного материала.

Так, в работе [34] изучено влияние природы магнитного порошка на магнитные характеристики композитов. Для этого были получены композиты на основе полиэтилена и магнитных порошков кобальта и железа. Обнаружено, что намагниченность насыщения и остаточная намагниченность кобальтсодержащих композитов в несколько раз больше намагниченности железосодержащих композитов при одинаков массовом наполнении.

Также для магнитополимерных композитов изучается влияние массового содержания наполнителя на магнитные характеристики материала. В работах [6, 29, 30, 34] изучены системы силоксан-частицы сплава GaFe, полипропилен-частицы Fe_3O_4 , полиэтилен-частицы Fe и Co и ПВДФ-частицы ZnFe_2O_4 . Во всех работах авторы приходят к выводу, что намагниченность насыщения и остаточная намагниченность, в расчете на единицу массы композита, увеличиваются с ростом содержания наполнителя.

Коэрцитивная сила же меняется от содержания наполнителя по-разному, например, в работе [29] на системе полипропилен- Fe_3O_4 показано, что значения коэрцитивной силы сначала увеличиваются, а затем уменьшаются с ростом содержания наполнителя. Увеличение значений коэрцитивной силы образцов с небольшим содержанием наполнителя было объяснено тем, что полимерная матрица препятствовала выравниванию магнитных моментов частиц наполнителя. А при увеличении содержания наполнителя влияние полимерной матрицы, препятствующее выравниванию магнитных моментов, ослабевает.

Также магнитные характеристики могут меняться в зависимости от размера частиц наполнителя. Например, в работе [30] на системе силоксан-GaFe показано, что с увеличением размера частиц возрастают значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, в то время как на значения намагниченности насыщения данный фактор не оказывает влияния.

Еще одним фактором, влияющим на магнитные характеристики магнитных полимерных композитов, является температура. Так, авторы работы [35] изучили композит на основе полиуретана, наполненного ферромагнитными частицами CoFe_2O_4 . Было показано, что намагниченность насыщения и коэрцитивная сила композита уменьшаются с повышением температуры.

Таким образом, свойства композитного материала отказываются сложнее, чем свойства однокомпонентного магнитного материала, и зависят от большего количества факторов.

Магнитные материалы изучаются не только с точки зрения магнитных характеристик, но и с точки зрения эксплуатационных свойств композитных материалов, например, механических.

Так, в работе [30] было изучено влияние содержания наполнителя GaFe и его размеров на механические свойства композита, на основе силиксана. Показан рост твердости, жесткости и модуля упругости исследуемых композитных материалов при увеличении содержания наполнителя до 60 масс. %. При большем наполнении модуль упругости стабилизируется, т. к. увеличения жесткости больше не наблюдается. Также было показано, что с ростом размера частиц значения жесткости и, соответственно, модуля упругости композитов уменьшается. Это связано с тем, что с ростом размера частиц уменьшается количество поверхностных центров, вносящих вклад в стерические явления и, следовательно, полимерные цепи имеют более высокую подвижность из-за более низкого механического сцепления. В работе [33] также было изучено влияние наполнителя CoFe_2O_4 -целлюлоза на механические свойства композитов на основе хитозана. Показано, что наполненные материалы обладают улучшенными механическими характеристиками по сравнению с индивидуальным полимером – хитозаном. Композиты обладают повышенными значениями модуля Юнга и прочности. Таким образом, магнитный наполнитель, как и любой другой активный наполнитель, может улучшать механические характеристики композитного материала.

Помимо того, что для магнитных полимерных материалов изучаются механические свойства, для таких систем еще может изучаться влияния магнитного поля на эти свойства. Т.е. благодаря тому, что наполнитель является магнитным, есть возможность дополнительно изменять структуру магнитополимерного композита, воздействуя на него магнитным полем, и тем самым изменять структурно-чувствительные свойства. Например, в работе [30] на системе силиксан-GaFe показано, что после воздействия магнитного поля наблюдается увеличение значений жесткости и твердости исследуемых композитов за счет упорядочения магнитных частиц.

1.4. Межмолекулярное взаимодействие в ПКМ

Определяющую роль в описании свойств композиционных полимерных материалов играет межмолекулярное взаимодействие на границе раздела фаз полимерная матрица - наполнитель. Данное взаимодействие реализуется на уровне отдельных молекул и ионов и может проявлять себя в различных процессах, таких как смачивание, адсорбция и адгезия.

Адгезия (слипание) – поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии частиц поверхностных слоев двух конденсированных фаз. И для объяснения образования адгезионного взаимодействия предложено несколько теорий адгезии. Известны

механическая теория склеивания, электростатическая, диффузионная и адсорбционная теории [36].

Механическая теория адгезии была разработана Мак-Беном. Согласно этой теории, адгезия осуществляется в результате затекания раствора полимера в поры и трещины на поверхности наполнителя и последующего отверждения раствора. При этом если поры имеют неправильную форму и особенно, если они расширяются от поверхности в глубь наполнителя, образуются как бы «заклепки», связывающие компоненты адгезионного взаимодействия чисто механически. Недостатками этой теории является то, что она не объясняет адгезию непористых тел без шероховатостей, не учитывает природу и физико-химические свойства компонентов [37].

Электрическая теория адгезии, развитая Б.В. Дерягиным и сотрудниками, основывается на том, что адгезионные явления можно объяснить с позиции переноса электронов через межфазную границу, приводящего к возникновению двойного электрического слоя. Двойной электрический слой затрудняет разрушение адгезионного контакта и увеличивает работу отслаивания. Электрическая теория адгезии не может объяснить образования адгезионной связи между компонентами, близкими по своей природе. С точки зрения данной теории адгезии, сближение химической природы компонентов должно приводить к уменьшению контактной разности потенциалов, а, следовательно, и к снижению энергетики межфазного взаимодействия [38].

Диффузионная теория адгезии была предложена Воюцким. Данная теория применима только для случая адгезии полимеров друг к другу. Теория основана на предположении о взаимной диффузии сегментов на границе раздела с образованием диффузионного слоя, отвечающего за прочность адгезионного соединения. Данная теория хорошо объясняет усиление адгезии при сближении химической природы компонентов. Из теории следует, что для протекания диффузионных процессов необходимо, чтобы макромолекулы обладали достаточной кинетической подвижностью, а компоненты характеризовались взаимной растворимостью и совместимостью [39].

Наиболее распространенной является теория об адсорбционной природе явления адгезии, разработанная Дебройном и Мак-Лареном. Именно адсорбционная теория рассматривает адгезию как результат проявления сил межмолекулярного взаимодействия между контактирующими фазами. Межмолекулярное взаимодействие можно разделить на два типа: универсальное (силы Ван-дер-Ваальса) и специфическое (водородные связи). Силы Ван-дер-Ваальса в свою очередь подразделяются на: ориентационные, индукционные и дисперсионные [36]. Процесс, реализующийся на границе раздела фаз,

может быть рассмотрен с точки зрения термодинамических функций, таких как работа адгезии и поверхностное натяжение. Работа адгезии соответствует адгезионной прочности, то есть силе, необходимой для разрушения адгезионного соединения, отнесенной к площади адгезионного контакта. Для того чтобы количественно описать работу адгезии ($W_{адг}$) предложен подход, в котором рассматривается взаимодействие полимера с наполнителем, как жидкости с поверхностью твердого тела, где взаимодействие характеризуется краевым углом смачивания (θ) и величиной поверхностного натяжения полимера в контакте с газовой фазой (σ) [40]:

$$W_{адг} = \sigma(1 + \cos\theta) \quad (1.1)$$

Использование данного уравнения для оценки межфазного взаимодействия наполненных полимерных композитов имеет свои ограничения, связанные с тем, что краевой угол смачивания полимеров это неопределяемая величина, а поверхностное натяжения полимеров как твердых веществ рассчитывается только через промежуточные данные. Поэтому прямое использование данного уравнения невозможно.

Поэтому для оценки межфазного взаимодействия могут применяться косвенные методы, например метод абсорбции полимеров из растворов. Так, в работе [41] были получены образцы поливинилацетата, адсорбированного на частицах диоксида кремния с различным количеством полимера. Адсорбированные объекты изучали с помощью спектроскопических методов. Было обнаружено две области: адсорбционный слой, где сегменты ПВА вблизи поверхности кремнезема ограничены в их молекулярной подвижности. Это связано с взаимодействием карбонильной группы полимера с группами ОН поверхности кремнезема (процесс адсорбции). С увеличением расстояния от поверхности кремнезема подвижность увеличивается, и можно выделить объемную область, где цепи ПВА имеют подвижность, сравнимую с подвижностью сегментов в индивидуальном ПВА. Авторами была оценена связанная доля полимера в адсорбционном слое. Показано, что связанная доля ПВА уменьшается с увеличением количества полимера в композите.

Авторы работы [42] изучили межмолекулярное взаимодействие с помощью адсорбции ПАА и ПАК на поверхности алюмосиликата-монтмориллонита (ММТ) из разбавленных водных растворов. Адсорбция была определена по изменению вязкости растворов. Показано, что ПАА сорбируется в большей степени, чем ПАК на поверхности ММТ. Вероятно, причина этого состоит в многоточечном характере адсорбции частично положительно заряженных макромолекул полимера, образующих с катионообменной поверхностью ММТ прочные водородные или ионные связи. Для оценки энергетического

взаимодействия между полимером и поверхностью авторы получили изотермы адсорбции при различных температурах и рассчитали термодинамические параметры процесса.

Еще одним методом, с помощью которого можно оценить взаимодействия на границе раздела фаз, является измерение реологических характеристик суспензий полимера и наполнителя. Для создания суспензии используется раствор полимеров, в который внесены частицы наполнителя. В этом случае реализуется взаимодействие в трехкомпонентной системе, куда также входит вклад взаимодействия полимера с наполнителем, который может изменять реологические свойства системы в целом.

Так, авторы работы [43] изучили вязкость раствора полиакриламида и наночастиц диоксида кремния во взаимосвязи с межфазным взаимодействием. Было обнаружено значительное увеличение вязкости раствора полимера при введении в него наполнителя, причем значения вязкости увеличивались с ростом содержания наполнителя. Увеличение вязкости систем авторы объясняют адсорбцией молекул полимера на поверхности частиц наполнителя за счет образования водородных связей между силанольными группами в наночастицах и амидными группами в полимере. В результате этого наночастицы диоксида кремния действуют как физический сшивающий агент между полимерными цепями.

Кроме вязкости оценить межфазное взаимодействие можно также с помощью динамических модулей потерь и упругости. Так, в работе [44] были исследованы две системы. Первой системой стал сополимер этилена и октена, наполненный диоксидом кремния. Вторая система включала этот же сополимер, функционализированный винилтриэтоксисиланом и наполнитель, функционализированный октилсиланом. Было показано, что для первой системы динамические модули не отличаются от динамических модулей системы без наполнителя. Для второй же системы наблюдается увеличение динамических модулей, которое говорит о взаимодействии полимера с поверхностью частиц наполнителя. В данном случае взаимодействие происходит за счет образования ковалентных связей. Гидроксильные группы, присутствующие на поверхности частиц наполнителя, могут реагировать с привитыми к полимеру функциональными этоксигруппами посредством реакции гидролиза, таким образом, формируя сильные межфазные связи.

Существует также и прямой метод, который позволяет оценить энергетику межфазного взаимодействия. Данный метод заключается в определении термодинамических параметров взаимодействия полимера с наполнителем. Он был развит под руководством А.А. Тагер с сотрудниками, в рамках изучения наполненного пластифицированного поливинилхлорида. Термодинамический подход заключается в

определении изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_m), энтальпии (ΔH_m) и расчете энтропии процесса смешения полимера с наполнителем [45].

Твердые порошки наполнителя не смешиваются с полимерной матрицей с образованием полимерного композита. Поэтому энтальпия межфазного взаимодействия в полимерном композите не может быть определена непосредственно прямыми измерениями термодинамических функций процесса смешения. В этом случае было предложено использование термохимического цикла, основанного на законе Гесса о независимости энтальпии процесса от пути его осуществления [45]. На рисунке 1.3 приведен термохимический цикл получения композиций на основе определенных соотношений полимера и наполнителя, где экспериментально измеряются энтальпии растворения полимеров, композитов и энтальпии смачивания поверхности порошков одним и тем же растворителем.

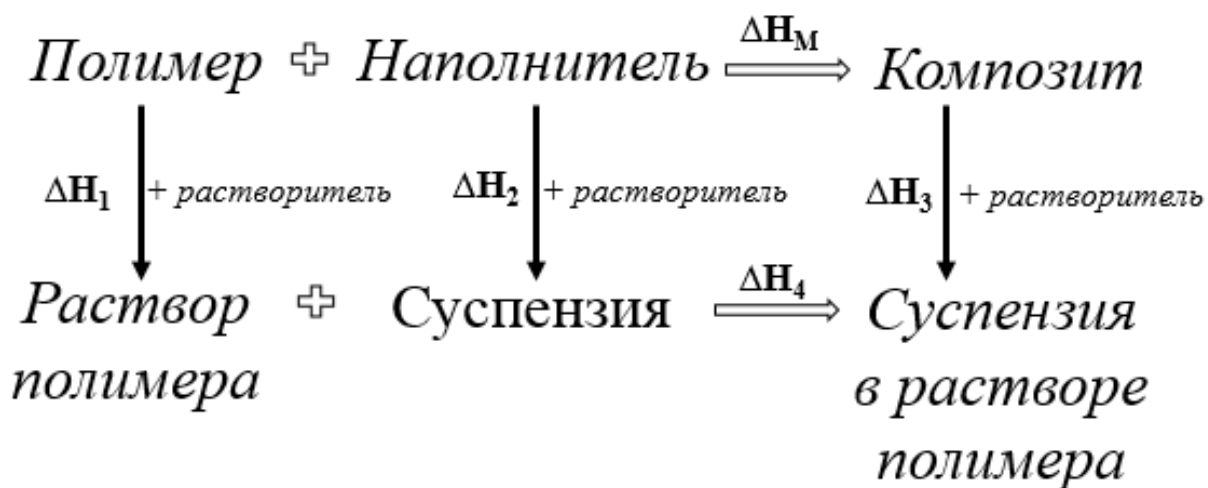


Рисунок 1.3 – Термохимический цикл для расчета энтальпии смешения компонентов в полимерных композитах

В соответствии с данным циклом на основании экспериментально измеренных величин ΔH_1 , ΔH_2 и ΔH_3 рассчитывается значение энтальпии смешения компонентов композитов определенного состава по формуле:

$$\Delta H_m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4, \quad (1.2)$$

где ΔH_m — энтальпия образования (смешения) композита, Дж/г; ΔH_1 , ΔH_3 — энтальпии растворения полимера и композита, Дж/г; ΔH_2 — энтальпия смачивания поверхности частиц наполнителя, Дж/г; ω_1 и ω_2 — массовая доля полимера и наполнителя, соответственно. Значение энтальпии смешения раствора полимера с суспензией частиц наполнителя (ΔH_4) относится к процессу смешения разбавленных систем на основе одного и того же растворителя, и поэтому близка к нулю.

Полимеры в композитах могут находиться в разных релаксационных состояниях: высокоэластическом (гибкоцепные полимеры) и стеклообразном (жесткоцепные полимеры). Поэтому тепловой эффект, измеренный на основе термодинамического цикла, будет включать в себя разный физический смысл. Для гибкоцепных полимеров, для которых температура стеклования ниже комнатной, энтальпия смешения является следствием образования молекулярных контактов звеньев макромолекул с поверхностью частиц наполнителя и определяется исключительно тем самым адгезионным взаимодействием, о котором шла речь выше. Для того чтобы количественно оценить энтальпию взаимодействия можно воспользоваться уравнением, предложенным в работе [46]:

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1-\omega_{\text{нап}})\omega_{\text{нап}}S_{\text{уд}}}{K(1-\omega_{\text{нап}}) + \omega_{\text{нап}}S_{\text{уд}}}, \quad (1.3)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ и K – параметры, определяющие зависимость энтальпии смешения от степени наполнения. Величина $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ – характеризует общий масштаб энтальпийных изменений при смешении (Дж/м^2), а параметр K задает форму концентрационной зависимости энтальпии смешения. Предельная энтальпия адгезии ($\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$) – это максимальный энергетический выигрыш при образовании адгезионного слоя на поверхности наполнителя, при этом все адгезионные центры, доступные макромолекуле, оказываются задействованными.

В этой же работе была предложена термодинамическая модель, позволяющая описать процессы, протекающие на границе раздела фаз в композитных материалах на основе стеклообразных полимеров. В данной модели энтальпия смешения наполнителя со стеклообразным полимером рассматривается как сумма двух вкладов:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{стр}}. \quad (1.4)$$

Вклад энтальпии взаимодействия рассчитывается по уравнению 1.3. А структурный вклад $\Delta H_{\text{стр}}$, определяемый изменением неравновесной упаковки макромолекул полимера в композите по сравнению с индивидуальным состоянием под влиянием процессов адсорбции на поверхности частиц наполнителя, рассчитывается по уравнению 1.4. Данное выражение для структурного вклада $\Delta H_{\text{стр}}$ было получено исходя из предположения, что в наполненной композиции увеличение числа неравновесных вакансий происходит не по всему объему полимера, а только в поверхностном слое вблизи межфазной границы, где адгезионно связанные полимерные молекулы характеризуются пониженной кинетической гибкостью.

$$\Delta H_{\text{стр}} = -\frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зв}}} \varphi_{\text{пол}} \gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_{\text{нап}})}{\omega_{\text{нап}} S_{\text{уд}} d_{\text{пол}} l_0}\right), \quad (1.5)$$

где ε_{22} – энергия когезии полимера, $M_{\text{зв}}$ – молекулярная масса звена полимера, $\varphi_{\text{пол}}$ – объемная доля полимера, $d_{\text{пол}}$ – плотность полимера, г/см³, l_0 и γ – подгоночные параметры термодинамической модели, γ – максимальное увеличение доли вакансий вблизи межфазной поверхности, а l_0 – характерная толщина поверхностного адгезионного слоя.

Данный подход позволяет описать процессы в многокомпонентных многофазных композиционных материалах и широко применяется в настоящее время.

Так, в работе [46] рассчитана энтальпия смешения композитов полистирола, его сополимера с бутадиеном и полибутадиена, наполненных порошком оксида цинка разной природы во всем диапазоне содержания наполнителя. Показано, концентрационная зависимость энтальпии смешения имеет знакопеременный характер: при избытке полимера в композициях на основе полистирола и его сополимера энтальпия смешения отрицательна, а при большом содержании наполнителя – положительна.

В работе [47] исследовано межфазное взаимодействие в композитах на основе нанодисперсного NiO и полимерных матриц метакрилового ряда. Установлено, что отрицательные значения предельной энтальпии адгезии увеличиваются в ряду ПБМА–БМК1–БМК5–ПМАК. Это связано с возрастанием доли карбоксильных групп в макромолекулярной цепи. Усиление межфазного взаимодействия для стеклообразных полимеров коррелирует с увеличением доли метастабильных вакансий и толщины адгезионного стеклообразного слоя.

В работе [48] исследовано межфазное взаимодействие в композитах на основе сополимера бутилметакрилата с 5 масс. % метакриловой кислоты (БKM-5), наполненных оксидами металлов различной природы. Показано, что для всех изученных систем предельная энтальпия адгезии принимает отрицательные значения, которые убывают по абсолютной величине в ряду NiO- ZrO₂- TiO₂-ZnO- Al₂O₃, т.е. в этом ряду взаимодействие с БKM-5 уменьшается. В этом же ряду увеличивается гидрофильность поверхности наполнителя. Можно предположить, что ухудшение энергетики взаимодействия с ростом гидрофильности поверхности связано с тем, что в основном, взаимодействие полимера с поверхностью оксида обеспечивается дисперсионными силами.

В работе [49] исследована термодинамика адгезионного взаимодействия в композитах на основе эпоксидных смол и наночастиц Fe и Ni. Измерены величины энтальпии растворения в толуоле эпоксидных смол и их композитов, наполненных

наночастицами Fe и Ni во всём диапазоне составов. Рассчитаны значения энтальпии смешения компонентов композитов. Показано, что адгезионное взаимодействие сопровождается экзотермическим эффектом. Наибольшее значение энтальпии адгезии наблюдается в композите на основе наночастиц Fe и немодифицированной эпоксидной смолы ЭД-20, модификация этой смолы различными добавками приводит к снижению интенсивности адгезионного взаимодействия. При этом, адгезионное взаимодействие наночастиц Fe и Ni со смолой КДА было практически одинаковым.

В работе [50] изучено межфазное взаимодействие в композитных пленках на основе электронодонорного (полистирола) и электроноакцепторного (поливинилхлорида) полимеров, содержащих нанодисперсные порошки Al и Al_2O_3 . Для трех систем ПС/Al, ПС/ Al_2O_3 и ПВХ/Al, несмотря на значительную разницу в химическом составе, как энтальпия адгезии, так и параметры изменения стеклообразной структуры полимера принимают близкие значения. Большие отрицательные значения энтальпии адгезии свидетельствуют о сильном межфазном взаимодействии. Концентрационная зависимость энтальпии смешения компонентов системы ПВХ/ Al_2O_3 отличается от остальных систем. Каждая из трех систем: ПС/Al, ПС/ Al_2O_3 и ПВХ/Al, состоит как из донорного, так и акцепторного компонента, что обеспечивает межфазное адгезионное взаимодействие. Оба компонента системы ПВХ/ Al_2O_3 проявляют преимущественно акцепторные свойства, что авторы связывали с особым поведением данной системы.

2. Постановка задачи

Из литературного обзора следует, что изучение магнитных полимерных композиционных материалов является актуальной задачей. Выбор полимерной матрицы таких материалов определяется целями дальнейшего использования магнитного композита. Для технических материалов используются синтетические полимеры, например, фторкаучуки, в частности СКФ-26. А для магнитоуправляемых биосовместимых систем – биополимеры, например, альгинат натрия.

Изучению свойств магнитных композитных материалов посвящено множество работ [29-35], в которых изучаются как магнитные характеристики, так и механические свойства материалов. Механические свойства изучаются как для пленочных композитных материалов, так и для наполненных суспензий, например, методом динамического механического анализа, посредством измерения реологических характеристик. Свойства таких наполненных полимерных композиций, определяются природой полимерной матрицы и наполнителя, а также их взаимодействием на границе фаз. Поэтому важной задачей является изучение термодинамики межфазного взаимодействия и установление взаимосвязи данного взаимодействия с природой компонентов композитов.

Поэтому целью данной работы стало изучение межфазного взаимодействия, реологических и магнитных характеристик систем на основе альгината натрия и СКФ-26, содержащих магнитные порошки Ni, Fe, Fe_3O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, MQP-B.

Конкретными задачами экспериментальной работы стали:

- 1 Получение композитных материалов на основе альгината натрия и фторкаучука СКФ-26, наполненных магнитными порошками: Fe, Ni, Fe_3O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, MQP-B, в широком диапазоне состава. Измерение энтальпии процесса растворения композитных пленок с целью определения энтальпии адгезии.
- 2 Получение суспензий на основе раствора альгината натрия и магнитных порошков Fe, Fe_3O_4 и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Измерение реологических характеристик суспензий методом динамического механического анализа.
- 3 Определение магнитных характеристик композитов методом вибрационной магнитометрии.

3. Экспериментальная часть

3.1. Объекты исследования

3.1.1. Полимеры

В качестве полимерной матрицы были использованы биополимер альгинат натрия (Aldrich Chemistry) и промышленный галогенсодержащий каучук СКФ-26.

Альгинат натрия является полисахаридом, получаемым из красных и бурых водорослей и состоящим из Na-замещенных звеньев α-L-гулурановой и β-D-маннурановой кислот. Структурная формула альгината натрия приведена на рисунке 3.1 СКФ-26 представляет собой сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом в соотношении 7:3. Его химическая формула представлена на рисунке 3.1.

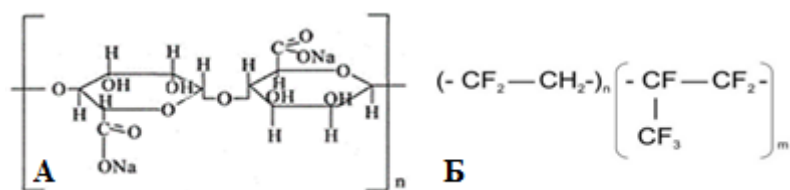


Рисунок 3.1 – Структурная формула а) альгината натрия; б) СКФ-26

Альгинат натрия является аморфным жесткоцепным полимером, молекулярная масса которого составила $1,9 \cdot 10^5$ (Определена Манас Кызы А.). Альгинат натрия хорошо растворяется в воде и нерастворим в органических растворителях. СКФ-26 аморфный гибкоцепный полимер, температура стеклования которого по данным ДСК (DSC 131 Evo марки SETARAM) составила -17°C . Молекулярная масса используемого полимера равна $6,6 \cdot 10^4$ [51]. Характерными растворителями для СКФ-26 являются сложные эфиры и кетоны, в частности этилацетат и ацетон.

3.1.2. Наполнители

В качестве наполнителей были использованы магнитные порошки Fe_3O_4 , Fe, Ni, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, MQP-B.

Магнетит (Fe_3O_4) – микродисперсный порошок черного цвета, производства AlfaAesar. Феррит стронция (ФС) ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) – микродисперсный порошок коричневого цвета. Данный порошок был предоставлен отделом магнетизма твердых тел УрФУ. Порошки Fe и Ni были получены в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки. Порошок марки MQP-B фирмы MAGNEQUENCH Int. был получен методом сверхбыстрой закалки сплава Nd-Fe-B, также предоставлен отделом магнетизма твердых тел УрФУ.

Фазовый состав магнитных наполнителей был охарактеризован методом РФА на приборе «BrukerD8 Discover». По данным РФА порошок Fe_3O_4 содержал 94,5% фазы

магнетита и 5,5% фазы гётита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Магнетит представляет собой кубическую решетку с периодом $a = 8,386(6) \text{ \AA}$, областью когерентного рассеяния (ОКР) = 89(2) нм. Для гётита параметры орторомбической решетки: $a = 9,957(8) \text{ \AA}$, $b = 3,024(2) \text{ \AA}$, $c = 4,607(3) \text{ \AA}$. Порошок ФС содержал 80% фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 13% фазы гематита (Fe_2O_3), 4% фазы магнетита и 3% фазы SrO_2 . Для фазы феррита стронция параметры гексагональной решетки составили $a = 5,884(3) \text{ \AA}$, $c = 23,061(6) \text{ \AA}$, ОКР = 45(4) нм. Для фазы гематита параметры ромбоэдрической решетки составили $a = 5,036(3) \text{ \AA}$, $c = 13,741(5) \text{ \AA}$, ОКР = 95(14) нм. Для фазы магнетита параметры кубической решетки составили $a = 8,389(4) \text{ \AA}$, ОКР = 37(10) нм. Для фазы оксида стронция параметры тетрагональной решетки составили $a = 3,663(5) \text{ \AA}$, $c = 6,519(9) \text{ \AA}$, ОКР = 29(2) нм. Порошок никеля представлял собой кубическую гранецентрированную решетку с периодом $a = 3,53 \text{ \AA}$ и ОКР – 61(5) нм. Фазовый состав порошка железа представлял собой αFe с периодом решетки $a = 2,867 \text{ \AA}$, ОКР – 84(5) нм. Данных РФА для MQR-B нет.

Удельная поверхность и характерный размер частиц магнитных порошков были определены методом низкотемпературной сорбции паров азота с помощью автоматической сорбционной установки «Micromeritics TriStar 3020». Изотермы были обработаны с помощью уравнения БЭТ [52]. Полученные данные приведены в таблице 3.1.

Используя справочные значения плотности [53], был рассчитан средний размер частиц из величины площади удельной поверхности порошков по формуле [54]:

$$D_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{d S_{\text{уд}}}, \quad (3.1)$$

где $D_{\text{БЭТ}}$ – характерный размер сферических частиц, d – плотность вещества, $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности порошка. Рассчитанные значения приведены в таблице 3.1. Порошки Ni и Fe являются нанодисперсными, а порошки магнетита, MQR-B и ФС – микродисперсными.

Электронные микрофотографии порошков, позволяющие судить о форме частиц наполнителей, полученные на сканирующем электронном микроскопе LEO982 и просвечивающем электронном микроскопе JEOLJEM 2100, приведены на рисунке 3.2.

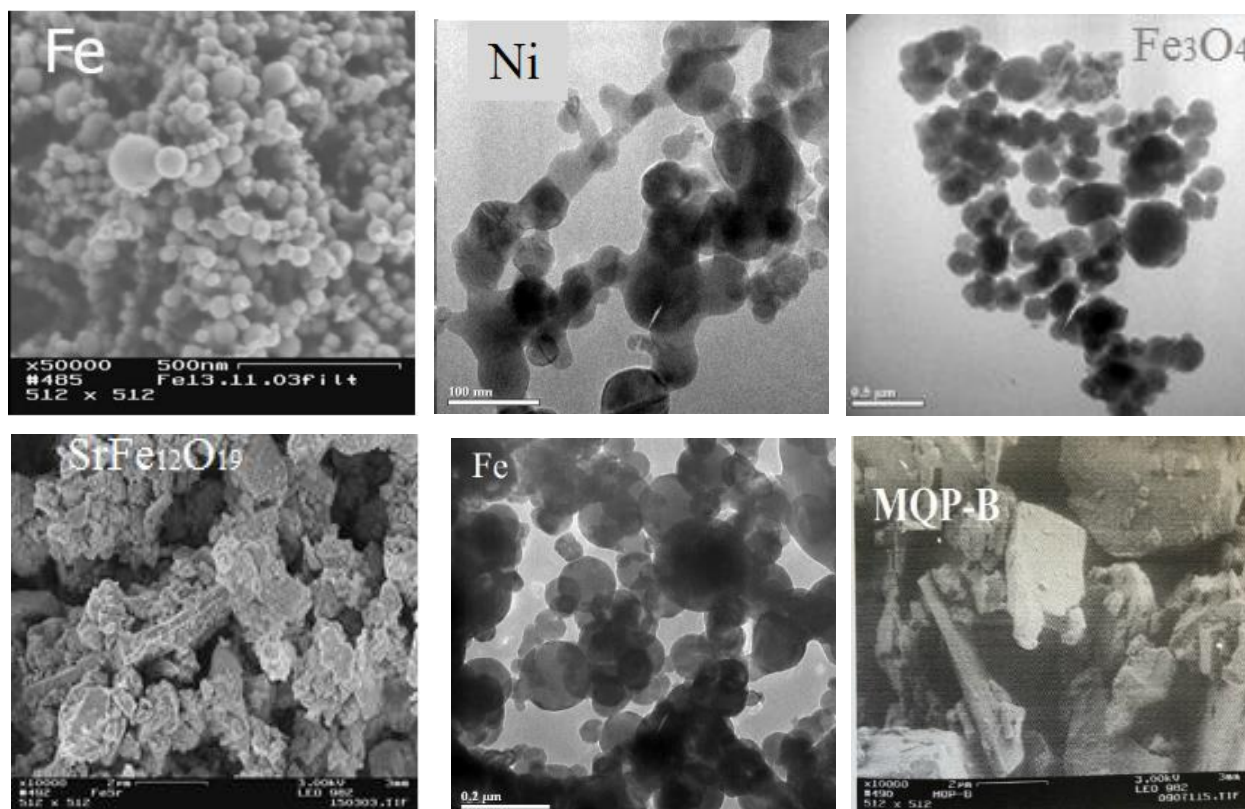


Рисунок 3.2 – Электронная микрофотография порошков а) Fe (7,6 м²/г); б) Ni; в) Fe₃O₄; г) SrFe₁₂O₁₉; д) Fe (9 м²/г); е) MQP-B

Из рисунка 3.2 видно, что частицы магнетита, железа и никеля имеют форму, приближенную к сферической, а частицы феррита стронция и MQP-B – неправильную форму многогранника.

Таблица 3.1 – Характеристики магнитных порошков

Магнитный порошок	$S_{уд}$, м ² /г	d , г/см ³	$D_{БЭТ}$, нм
Ni	12,6	8,9	55
Fe (СКФ-26)	7,6	7,9	100
Fe (альгинат)	9,0	7,9	84
Fe ₃ O ₄	6,9	4,6	189
ФС	3,9	4,9	314
MQP-B	0,16	7,6	5000

Магнитные свойства наполнителей были исследованы методом вибрационной магнитометрии на вибрационном магнитометре, который позволяет проводить измерения в магнитных полях напряженностью до ± 15 кЭ. Были получены кривые магнитного гистерезиса, представленные на рисунке 3.3. Кривая магнитного гистерезиса для MQP-B взята из работы [55].

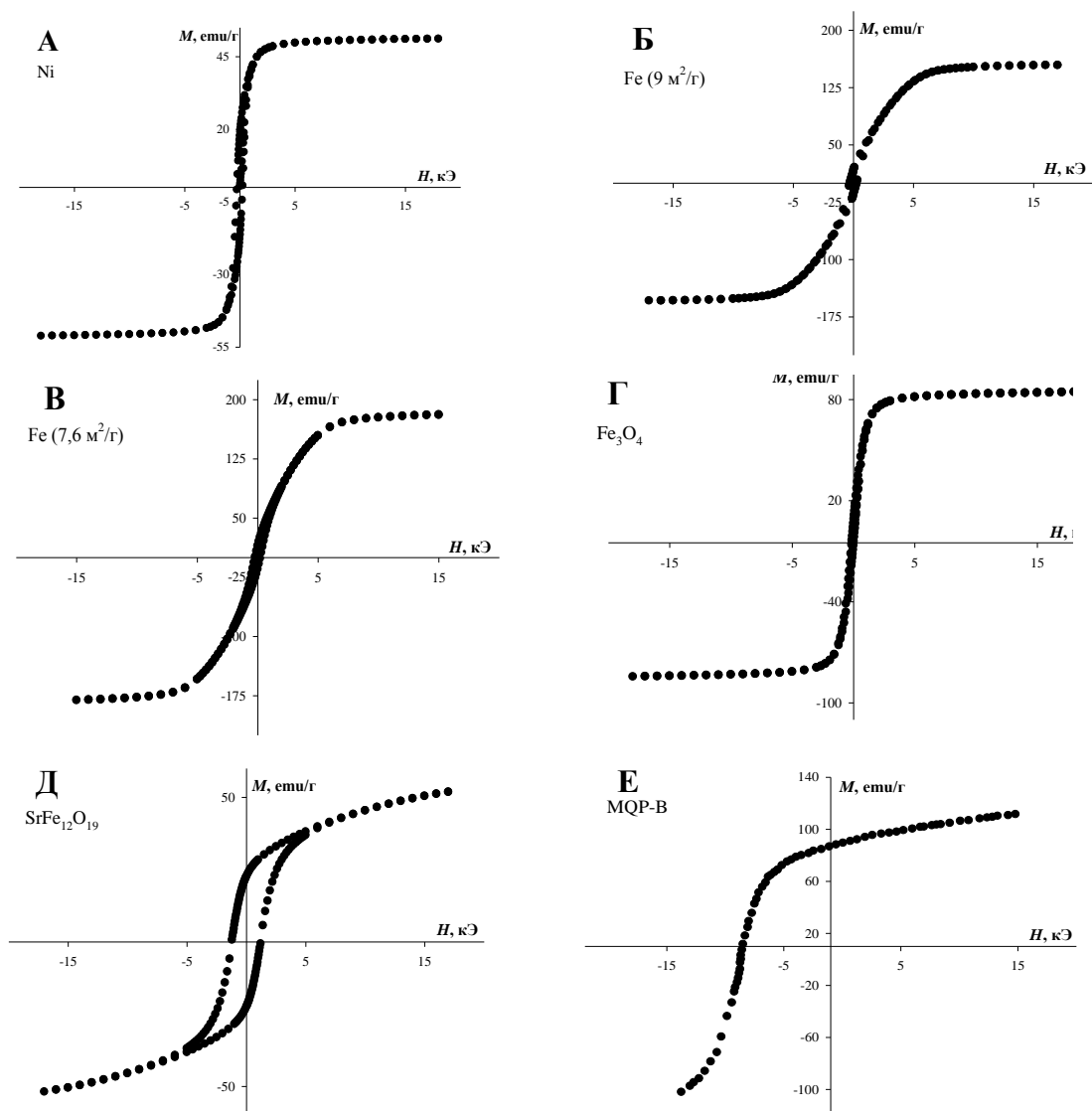


Рисунок 3.3 – Петли магнитного гистерезиса для порошков а) Fe (7,6 м²/г); б) Ni; в) Fe₃O₄; г) SrFe₁₂O₁₉; д) Fe (9 м²/г); е) MQP-B

Параметры данных кривых – остаточная намагниченность, намагниченность насыщения и коэрцитивная сила приведены в таблице 3.2. Согласно этим данным порошки Fe₃O₄, Ni, Fe относятся к магнитомягким материалам с малой коэрцитивной силой, а порошки SrFe₁₂O₁₉, MQP-B – к магнитотвердым материалам с большой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью.

Таблица 3.2 – Магнитные характеристики наполнителя

Наполнитель	$M_{\text{нас}}, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$M_{\text{ост}}, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$H_c, \text{кЭ}$
Ni	51,1	17,7	-0,26
Fe (7,6 м²/г)	160,6	13,1	-0,21
Fe (9 м²/г)	154,2	14,9	-0,28

Fe ₃ O ₄	83,7	6,6	-0,08
МQP-B	109,6	89,6	-2,2
ФС	52,1	22,4	-1,2

3.2 Методы и методики исследования

3.2.1. Методика приготовления ПКМ

Были получены пленочные полимерные композиции, где содержание наполнителя варьировалось от 10 до 90 масс. %. Также были получены индивидуальные пленки СКФ-26 и альгината натрия.

Образцы композитных пленок на основе СКФ-26 и порошков Fe₃O₄, Fe, Ni были получены методом полива из раствора. Суспензии, на основе нанопорошка и этилацетата, подвергали ультразвуковой обработке (УЗО) «Fisher scientific FB15047» в течение 10 минут. Далее добавляли раствор полимера (в этом же растворителе) в рассчитанном количестве. Затем, полученная смесь снова подвергалась ультразвуковой обработке в течение 20 минут. Полученные суспензии выливали на стеклянную подложку для испарения растворителя при комнатной температуре и оставляли на 12 часов. Затем полученные пленки сушили от остатков растворителя при температуре 80°C в течение 24 часов.

Образцы композитных пленок на основе альгината натрия и порошков Fe₃O₄, Fe, Ni были получены методом полива из водного раствора. Суспензии, на основе нанопорошка и воды, подвергали ультразвуковой обработке (УЗО) «Fisher scientific FB15047» в течение 5 минут. Затем к полученной суспензии добавляли раствор полимера и перемешивали с помощью диссольвера в течение 20 минут. Полученные суспензии выливали на стеклянную подложку для испарения растворителя при температуре 50°C на 7 часов. Затем полученные пленки сушили от остатков растворителя при температуре 120°C в течение 2 часов.

Образцы композитных пленок на основе альгината натрия и порошка ФС и СКФ-26 и МQP-B были получены путем механического перемешивания раствора полимера и наполнителя в агатовой ступке. Для начала перетирался магнитный порошок в среде растворителя до получения однородной вязкой суспензии. Затем добавлялся раствор полимера небольшими порциями. Во время процесса получения композитной смеси визуально наблюдали за вязкостью. Затем смесь в виде пасты тонким слоем наносили на стекло для удаления растворителя при комнатной температуре (для СКФ), при температуре 50°C (для альгината). Затем полученные пленки сушили от остатков

растворителя при температуре 80°C в течение 24 часов (для СКФ-26), при температуре 120°C в течение 2 часов (для альгината натрия).

3.2.2. Метод изотермической микрокалориметрии

Метод изотермической калориметрии – это метод определения количества выделившегося тепла в результате смешения компонентов. Измерения проводили с использованием микрокалориметра типа Тиана-Кальве, схема которого приведена на рисунке 3.4 [56].

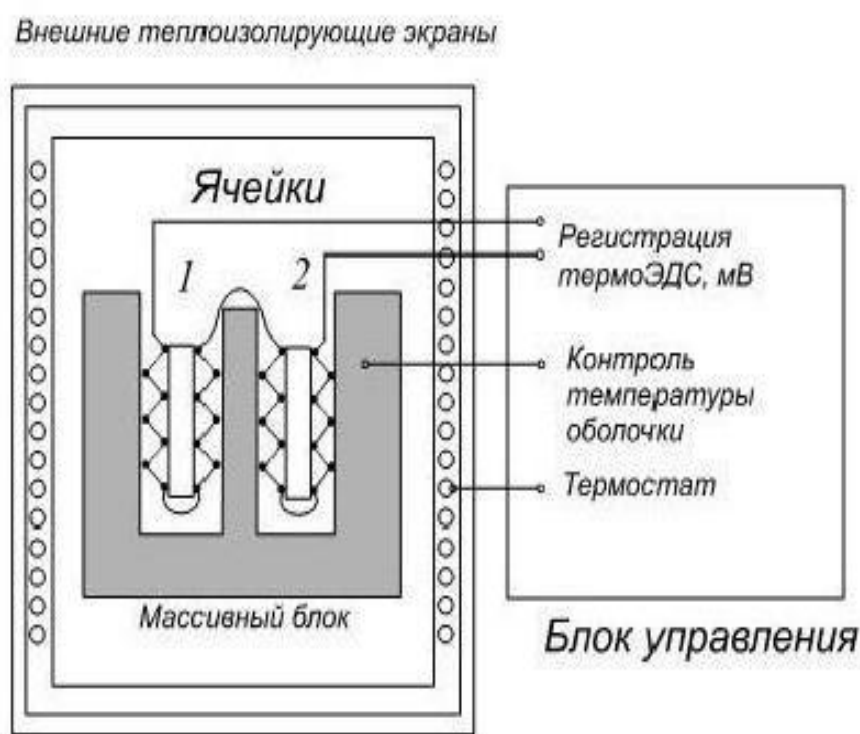


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема калориметра Тиана-Кальве

Калориметр представляет собой два идентичных калориметрических ядра, соединенных в общей оболочке. Оболочкой служит массивный блок, выполненный из металла с высокой теплопроводностью, в котором имеются два цилиндрических углубления для размещения идентичных калориметрических ячеек. Каждая из ячеек представляет собой металлический стакан, окруженный большим числом (около 1000) термопар, один спай которых находится на поверхности, а другой касается массивного блока. Оболочка калориметра термостатирована электрическим нагревателем и изолирована металлическими экранами от колебаний температуры окружающей среды. Температура ячеек устанавливается равной температуре оболочки в результате теплообмена.

Действие калориметра Кальве основано на том, что всё выделившееся тепло передаётся через термопары к оболочке. При этом формируется тепловой поток, который максимален в первые моменты опыта, когда разность температур ячейки и оболочки велика, и постепенно уменьшается до нуля в конце опыта, когда температуры ячейки и оболочки вновь выравниваются. Тепловой поток, проходя через термопары, вызывает термоЭДС, которая фиксируется либо вольтметром, либо потенциометром. В калориметре Кальве измеряется не общее количество выделившейся или поглотившейся теплоты Q , а мощность теплового потока от рабочей камеры в каждый момент времени:

$$W = dQ/dt, \quad (3.2)$$

которая определяет величину дифференциальной термоЭДС. Зависимость дифференциальной термоЭДС от времени, записанная в течение всего опыта, называется кривой тепловыделения (рисунок 3.5).

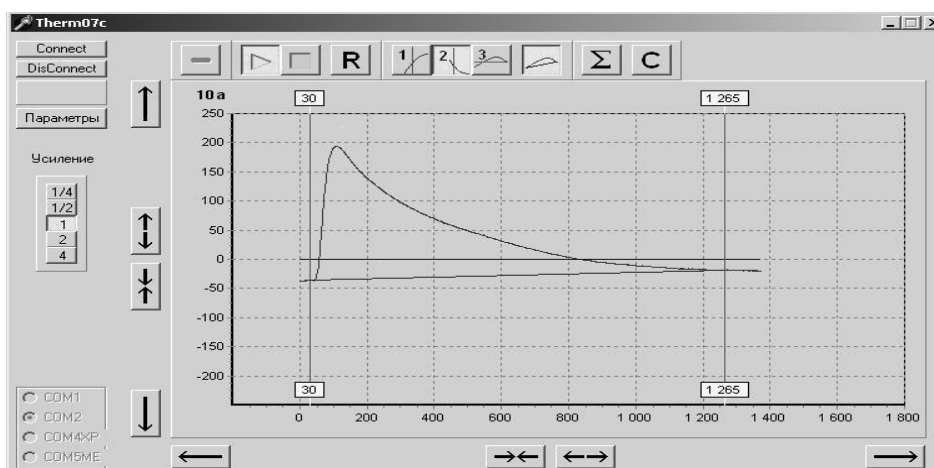


Рисунок 3.5 – Окно программы регистрации и типичный вид кривой тепловыделения

С помощью данного метода были получены теплоты растворения индивидуальных пленок альгината натрия и СКФ-26, теплоты смачивание порошков наполнителей, теплоты смешения композитных пленок. Для систем на основе альгината натрия в качестве растворителя использовалась вода, для систем на основе СКФ-26 – этилацетат.

Для определения теплового эффекта брали навеску соответствующего образца массой 0,03-0,04 г, помещали в ампулы и запаивали. Ампулу помещали в держатель калориметрической камеры. Схема калориметрической ячейки, использовавшейся для измерений, представлена на рисунке 3.6 [57].



Рисунок 3.6 – Схема калориметрической ячейки

В калориметрическую камеру (стакан) наливали 4 мл растворителя и помещали в рабочую ячейку калориметра. После установления теплового равновесия смешение компонентов системы осуществляли разбиванием ампулы о дно камеры, для чего держатель проталкивают вниз. По окончании опыта в первой камере и возвращении показаний потенциометра к исходному значению начинали опыт во второй ячейке.

Измерение зависимости термоЭДС от времени и интегрирование кривых тепловыделения проводили с помощью специализированного контроллера и программного обеспечения, разработанного к.т.н. Щербининым С.В. (ИЭФ УрО РАН).

Погрешность измерения тепловых эффектов зависит от погрешности определения константы теплообмена при градуировке калориметра, погрешности взвешивания навесок, потенциометрического метода измерения дифференциальной термоЭДС. Максимальная относительная погрешность составляет 5%.

3.2.3. Метод динамического механического анализа

Динамический механический анализ (ДМА) – это метод испытаний, в рамках которого к образцу применяется небольшая деформация циклического типа. Он позволяет получить механический отклик от материала, в зависимости от напряжения, температуры или частоты воздействия.

В работе метод ДМА применялся для изучения вязкоупругих свойств (модуля упругости, модуля потерь, угла сдвига) систем на основе водного раствора альгината натрия и магнитных порошков Fe, Fe₃O₄, SrFe₁₂O₁₉ в зависимости от приложенного

напряжения при фиксированной частоте внешнего воздействия 1 Гц. Также были получены частотные зависимости динамических модулей при фиксированном напряжении 1 и 10 Па.

Измерения проводили с использованием реоскопа Нааке MARS с измерительной системой конус-плоскость (С 60/1°), схема которого представлена на рисунке 3.8 [58].

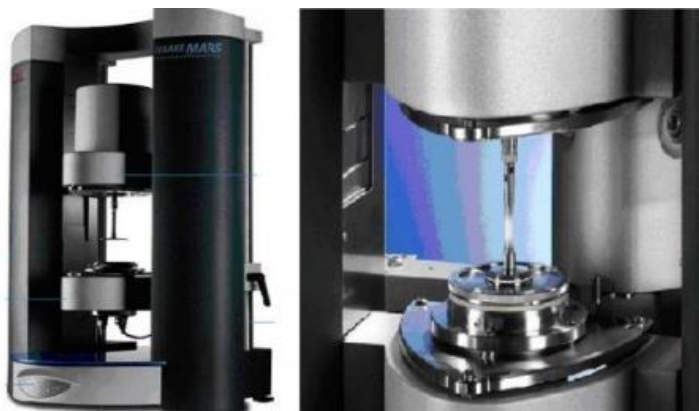


Рисунок 3.7 – Внешний вид реоскопа Нааке MARS и его рабочего узла конус-плоскость

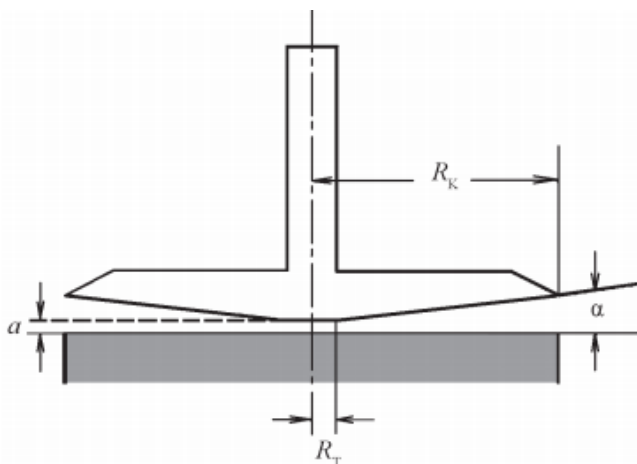


Рисунок 3.8 – Схема рабочего узла конус-плоскость

Приготовление суспензий для измерения проводили следующим образом. Сначала, за сутки до получения суспензий, готовили 7% водный раствор альгината натрия. Затем готовили суспензии на основе порошка и растворителя. Для этого к рассчитанному количеству порока добавляли 1 мл воды и подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 минут. К полученной суспензии добавляли 2,5 мл раствора альгината натрия и перемешивали с помощью диссольвера в течение 20 минут. Полученные суспензии на основе раствора альгината и магнитных порошков оставляли на 24 часа для протекания процесса адсорбции. Получались суспензии, где дисперсионной средой был 5% раствор

альгината натрия, а относительное массовое содержание магнитных частиц составляло 3, 12, 22 и 30%.

Ход работы:

Сначала переводили в нижнее положение измерительный блок (конус) для установки нуля. Затем, когда ноль был установлен, поднимали блок и помещали 1 мл суспензии на нижнюю измерительную плоскость и перемещали измерительный блок в позицию измерения. Затем запускали измерение с помощью программного обеспечения HAAKE RheoWin.

3.2.4. Метод вибрационной магнитометрии

Магнитные характеристики полимерных композитов были определены при помощи метода вибрационной магнитометрии с использованием вибрационного магнитометра ВМ-115, принципиальная схема которого приведена на рисунке 3.9 [59].

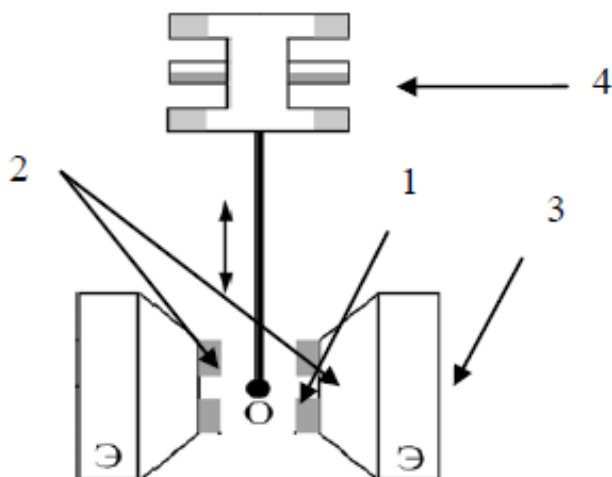


Рисунок 3.9 – Принципиальная схема вибрационного магнитометра

Исследуемый образец (1) и система неподвижных измерительных катушек (2) находятся в непосредственной близости друг от друга в однородном поле намагничивающего устройства (3) электромагнита. При помощи электродинамической системы (4) осуществляются периодические колебания образца. При этом в измерительных катушках наводится ЭДС индукции (Е), величина которой равна:

$$E = K \cdot M \cdot \alpha \cdot \omega, \quad (3.3)$$

где М – магнитный момент образца, α – амплитуда, ω – частота колебаний, К – коэффициент, зависящий от геометрии образца, числа витков и формы измерительных катушек, расположения их относительно образца. Погрешность определения величин магнитных характеристик составляет 3%.

Для измерения на вибрационном магнитометре образцы композитных пленок предварительно измельчали и помещали в медную капсулу. Затем капсулы запечатывали расплавленным парафином, охлаждали и передавали на анализ. Измерения проводили с использованием оборудования Отдела магнетизма твердых тел (м.н.с. Кудюков Е.В.)

4. Результаты и их обсуждение

ВЫВОДЫ

- 1 Получены композиции на основе альгината натрия и фторкаучука СКФ-26, наполненные частицами магнитных материалов: Ni, Fe, Fe₃O₄, SrFe₁₂O₁₉, MQR-Системы изучены методами изотермической микрокалориметрии, механического динамического анализа и магнитометрии.
- 2 Методом микрокалориметрии измерены энтальпии смешения компонентов композитных пленок и рассчитаны значения предельной энтальпии адгезии полимерных матриц к поверхности магнитных порошков. Показано, что для систем на основе СКФ-26 энтальпия адгезии является отрицательной величиной, абсолютные значения которой увеличиваются в ряду Ni-Fe-Fe₃O₄. В системах альгинат натрия/Ni и альгинат натрия/Fe реализуется атермическое смешение, а в системах альгинат натрия/ФС и альгинат натрия/ Fe₃O₄ – экзотермическое.
- 3 С помощью метода ДМА получены концентрационные зависимости динамических модулей потерь и упругости, а также угла сдвига для систем на основе раствора альгината натрия и магнитных порошков Fe, Fe₃O₄ и SrFe₁₂O₁₉ при частоте 1 Гц и напряжении 1 Па. Обнаружено, что с увеличением концентрации частиц неорганического вещества в суспензиях наблюдается увеличение динамических модулей и уменьшение угла сдвига, причем для суспензии, содержащей магнетит, характер течения не меняется. При течении суспензий, содержащих порошки Fe или SrFe₁₂O₁₉ начинают преобладать упругие свойства.
- 4 Методом магнитометрии для систем СКФ-26/Ni и СКФ-26/Fe были получены петли магнитного гистерезиса в диапазоне напряженности магнитного поля от - 15 кЭ до 15 кЭ. Показано, что с ростом содержания порошка в композите остаточная намагниченность и намагниченность насыщения не меняются, а коэрцитивная сила уменьшается, т. е. на размагничивание магнитного материала требуется меньше энергии.
- 5 Методом магнитометрии получены данные для систем на основе альгината натрия, содержащих 30% Fe или Fe₃O₄. Обнаружено, что для системы альгинат натрия/Fe значения намагниченности насыщения для композита больше, чем для индивидуального порошка Fe, что может быть обусловлено упорядочением спинов на поверхности магнитных частиц при формировании композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др., под ред. Берлина А. А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
- 2 Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
- 3 Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. - М. : Химия, 1981. – 736 с.
- 4 Пятин Ю. М. Материалы в приборостроении и автоматике. – М.: Машиностроение, 1982. – 528 с.
- 5 Степанов Г. В., Абрамчук С. С., Крамаренко Е. Ю., Хохлов А. Р. Магнитоуправляемые эластомеры: синтез, исследование свойств и разработка уплотнителей на их основе // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 5. – С. 33-37.
- 6 Durga Prasad P., Hemalatha J. Dielectric and energy storage density studies in electrospun fiber mats of polyvinylidene fluoride (PVDF)/zinc ferrite (ZnFe_2O_4) multiferroic composite // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – V. 573, № 7. – P. 1-6.
- 7 Nath D., Mandal S. K., Nath A. Polymer based LaFeO_3 -Poly(vinylidene fluoride) hybrid nanocomposites: Enhanced magneto-electric coupling, magnetoimpedance and dielectric response // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 806, № 12. – P. 968-975.
- 8 Koner S., Deshmukh P. Multiferroic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ nanocomposite films // *Materials Letters*. – 2020. – V. 261, № 1. – С. 1-7.
- 9 Sujian Y., Liu C. The preparation and characterization of 1D multiferroic $\text{BFO}/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ composite nanofibers using electrospinning // *Materials Letters*. – 2014. – V. 130, № 12. – P. 157-159.
- 10 Суздалев И. П. Многофункциональные наноматериалы // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78, № 3. – С. 21-25.
- 11 Kadiri M. V., Bussi C. Biocompatible Magnetic Micro- and Nanodevices: Fabrication of FePt Nanopropellers and Cell Transfection // *Advanced materials* – 2020. – V. 32, № 25. – P. 1-9.
- 12 Pooresmaeil M. Fabrication of a smart and biocompatible brush copolymer decorated on magnetic graphene oxide hybrid nanostructure for drug delivery application // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 142, 110126

- 13 He H., Meng X. Thiol-ene click chemistry synthesis of a novel magnetic mesoporous silica/chitosan composite for selective Hg (II) capture and high catalytic activity of spent Hg (II) adsorbent // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 405, № 1. – С. 1-5.
- 14 Arumugam V., Heikal M. Synthesizing green Chitosan-magnetic composite particles for palm oil mill effluent (POME) pre-treatment: A comprehensive review // *Materials today: proceedings*. – 2020. – V. 44, № 7. – P. 69-77.
- 15 Кочетков Н. А., Бочков А. Ф., Дмитриев Б. А. *Химия углеводов*. – М.: Химия, 1967. – 674 с.
- 16 Lee Y. Alginate: Properties and biomedical applications // *Progress in polymer science*. – 2020. – V. 37, №1. – P. 106-126.
- 17 Benslima A., Sellimi S. The brown seaweed *Cystoseira schiffneri* as a source of sodium alginate: Chemical and structural characterization, and antioxidant activities // *Food Bioscience*. – 2021. – V. 40, № 1. – С. 1-9.
- 18 Павлов, Н.А. Композиционные гидрогели на основе альгината натрия, армированные кальцийфосфатной керамикой, для тканевой инженерии // *Материаловедение*. – 2016. – Т. 1, № 5. – С. 29-31.
- 19 Quraishi S., Martins M., Barros A.A., Gurikov P. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications // *J. Supercrit. Fluids*. – 2015. – V. 106, № 11. – P. 152-159.
- 20 Кузнецова Т. А., Беседнова Н. Н. Биосовместимые и биodeградируемые раневые покрытия на основе полисахаридов из морских водорослей // *Вестник хирургии*. – 2020. – Т. 179, № 4. – С. 109-115.
- 21 Семенова Е. В., Чеботок В. В. Использование альгинатов из бурых водорослей в медицине и фармации // *Современные проблемы науки и образования*. – 2019. – Т. 15, № 6. – С. 186-189.
- 22 Gao X., Guo C. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – V. 164, № 12. – P. 4423-4434.
- 23 Патент RU 2725882 C1 Композиционный материал, содержащий альгинат натрия и смеси фосфатов кальция, способ получения композиционного материала / Голованова О. А., Цыганова А. А.
- 24 Кардашев Г. А. *Физические методы интенсификации процессов химической технологии*. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
- 25 Преображенский А. А., Бишард Е. Г. *Магнитные материалы и элементы*. – М.: Наука, 1972. – 117с.

- 26 Келлерман Д. Г. Магнетохимия: учебное пособие по химии. – Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 56 с.
- 27 Алексеев А. Г., Корнев А. Е., Эластичные магнитные материалы. – М.: Химия, 1976. – 217 с.
- 28 Стародубцев Ю. Энциклопедический словарь-справочник: Мир материалов и технологий. – М.: Техносфера, 2011. – 664 с.
- 29 Kong I., Ahmada S. H., Abdullah M. H., Hui D., Yusoff A. N., Puryanti D. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite–thermoplastic natural rubber nanocomposites // J. of Magn. and Magn. Materials. – 2010. – V. 322, № 21. – P. 3401-3409.
- 30 Riesgo G., Elbaile L. Influence of the remnant magnetization, size distribution and content of soft magnetic reinforcement in micro-mechanical behavior of polymer matrix composites // Polymer Testing. – 2019. – V. 79, № 1. – С. 1-5.
- 31 Патент 2170970 РФ МПК H01F1/055 Композиционный материал для постоянных магнитов, его варианты / И. В. Федотов, Л.В. Орлова, В.Е. Якимов.
- 32 Dobrzanski L. A., Drak M. Structure and properties of composite materials with polymer matrix reinforced Nd–Fe–B hard magnetic nanostructured particles // Journal of Materials Processing Technology. – 2004. – V. 157, № 21. – P. 650-657.
- 33 Chybczyńska K., Markiewicz E. Dielectric, magnetic, and mechanical properties of composites consisting of biopolymer chitosan matrix and hybrid spinel/cellulose filler // Ceramics International. – 2019. – V. 45, № 7. – P. 9468-9476.
- 34 Юрков Г. Ю. Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа или кобальта // Неорг. Материалы. – 2007. – Т. 43, № 8. – С. 936-947.
- 35 Frickel N. Gottlieb M. Hybrid nanocomposites based on superparamagnetic and ferromagnetic particles: A comparison of their magnetic and dielectric properties // Polymer. – 2021. – V. 52, № 8. – P. 1781-1787.
- 36 Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1969. – 320 с.
- 37 Панич Р. М., Воюцкий С. С. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. – М.: Химия, 1974. — 224 с.
- 38 Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.
- 39 Воюцкий С. С. Адгезия и аутогезия высокополимеров. – М.: Ростехиздат, 1960. – 244 с.
- 40 Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.

- 41 Fullbrand M. Combined FTIR and Dielectric Investigation of Poly(vinyl acetate) Adsorbed on Silica Particles // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46, № 11. – P. 4625-4632.
- 42 Акимхан А.М. Адсорбция полиакриловой кислоты и полиакриламида на монтмориллоните // *Физическая химия поверхностных явлений*. – 2013. – Т. 87, № 11. – С. 1898-1903.
- 43 Neetish K. M., Mandal A. Stability, flocculation, and rheological behavior of silica suspension-augmented polyacrylamide and the possibility to improve polymer flooding functionality // *Petroleum Science and Technology*. – 2016. – V. 34, № 5. – P. 429-236.
- 44 Bailly M., Kontopoulou M. Effect of polymer/filler interactions on the structure and rheological properties of ethylene-octene copolymer/nanosilica composites // *Polymer*. – 2010. – V. 51, № 23. – P. 5506-5515.
- 45 Тареп А. А., Юшкова С. М., Бессонов Ю. С., Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Ежов В.С. Термодинамическое исследование взаимодействия в наполненных пластифицированных композициях поливинилхлорида. // *Высокомолек. соед. Б*. – 1979. – Т. 21, № 5. – С. 1051-1058.
- 46 Сафронов А. П., Истомина А. С., Терзиян Т. В., Полякова Ю. И., Бекетов И. В. Влияние межфазной адгезии и неравновесной стеклообразной структуры полимера на энтальпию смешения наполненных композитов на основе полистирола // *Высокомолек. соед. А*. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 411–421.
- 47 Терзиян Т. В., Сафронов А. П., Петров А. В., Пантелеева М. В., Бекетов И. В. Термодинамика межфазного взаимодействия в композициях на основе нанодисперсного NiO и производных метакриловой кислоты // *Высокомолек. соед. А*. – 2014. – Т. 56, № 1. – С. 69–77.
- 48 Терзиян Т. В., Сафронов А. П., Петров А. В., Володина Н. С., Бекетов И. В. Влияние химической природы оксида металла на адгезию к полиакрилатной матрице в наполненных нанокомпозитах // *Химическая термодинамика и термохимия*. – 2014. – Т. 88, № 7. – С. 1121-1128.
- 49 Крехно Р. В., Сафронов А. П., Бекетова А. И., Мансуров Р. Р. Изучение адгезионного взаимодействия в эпоксидных композитах, наполненных магнитными наночастицами металлов // *Вестник ТвГУ*. – 2017. – Т. 12, № 1. – С. 27-37.
- 50 Терзиян Т. В., Сафронов А. П., Залаяева Э. Р., Бекетова И. В. Термохимический анализ межфазного взаимодействия в композитах, содержащих нанодисперсные порошки Al и Al₂O₃ // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94, № 12. – С. 1871-1876.

- 51 Костина Е. Е. Термодинамика межфазного взаимодействия в суспензиях и композитных полимерных пленках, содержащих Al и Al₂O₃: дипл. работа / УрФУ. – Екатеринбург, 2017. – 45 с.
- 52 Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
- 53 Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
- 54 Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1988. – 462 с.
- 55 Петров А. В. Термодинамика смешения магнитоуполненных полимерных композитов: влияние межфазного взаимодействия на магнитные и механические свойства: дис. канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2013. – 169 с.
- 56 Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. – пер. с франц. – М.: Иностранная литература, 1963. – 478 с.
- 57 Сафронов А. П. Калориметрический метод исследования полимеров: методические указания, УрГУ. – Екатеринбург, 2003. – 28 с.
- 58 Вшивков С. А. Методы исследования полимерных систем : [учеб. пособие] / [С. А. Вшивков, А. П. Сафронов, Е. В. Русинова, Л. В. Адамова, А. Л. Надольский, И. С. Тюкова, Т. В. Терзиян, А. Г. Галяс ; науч. ред. С. А. Вшивков] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 232 с.
- 59 Васильковский В. О. Измерение магнитных свойств магнитотвердых материалов с помощью вибрационного магнитометра. Описание лаб. работ. – Екатеринбург: УрГУ, 2001. – 21 с.
- 60 Сабирова А.Р. Термодинамика взаимодействия в растворах и магнитоуполненных композитах на основе галогенкаучука: маг. дисс. / УрФУ. – Екатеринбург, 2015. – 71 с.
- 61 Тагер А. А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
- 62 Сафронов А. П., Адамова Л. В., Курляндская Г. В. Параметры Флори–Хаггинса гуара, ксантана, агарозы и желлана в водных растворах // Природные полимеры. – 2019. – Т. 61, № 1. – С. 33-43.
- 63 Silva V. A. J., Andrade P. L., Silva M. P. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – V. 343, № 12. – P. 138-143.