



Полимеры с магнитными наночастицами: диагностика свойств с использованием МУР поляризованных нейтронов

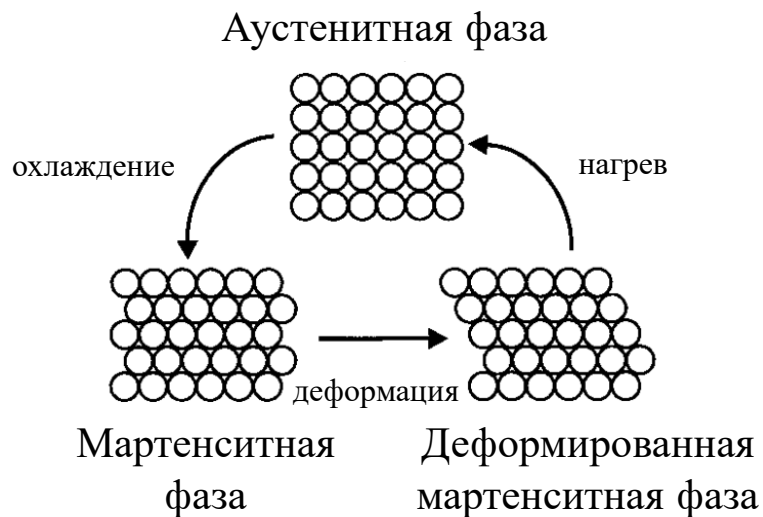
Копица Г.П., Бугров А.Н., Смыслов Р.Ю., Рунов В.В.

ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Орлова роща
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Материалы с эффектом памяти формы

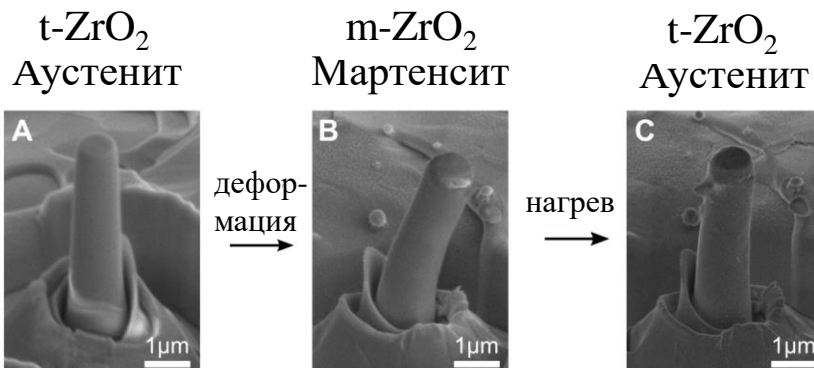
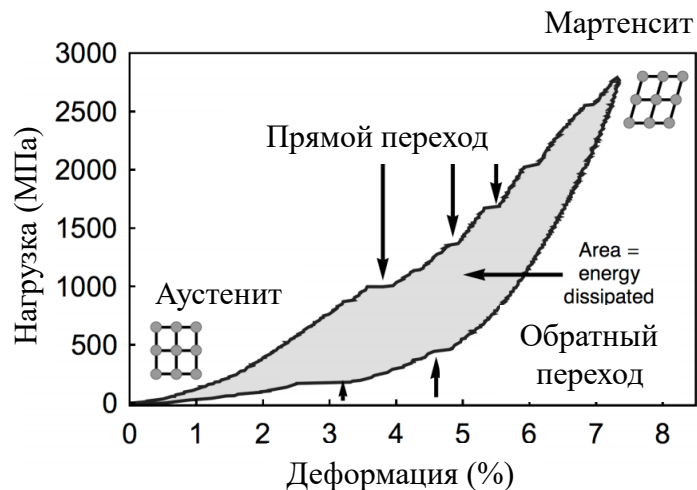
Эффект памяти формы — явление возврата к первоначальной форме при внешнем воздействии, которое наблюдается у некоторых материалов после предварительной деформации.

Сплавы

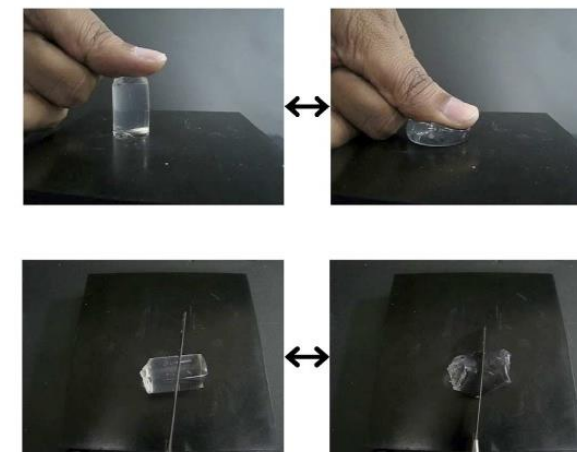


Ni-Ti
 Cu-Zn-Al
 Cu-Zn-Al
 Cu-Al-Ni
 Fe-Mn-Si,
 Fe-Cr-Ni-Si-Co,
 Fe-Ni-Mn,
 Fe-Ni-C

Керамика

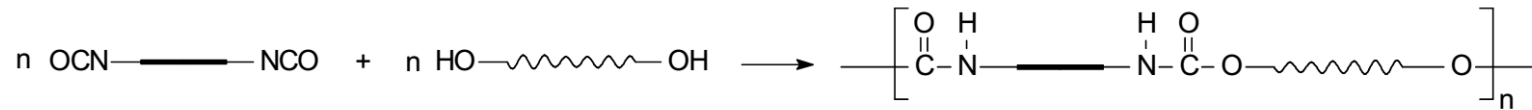
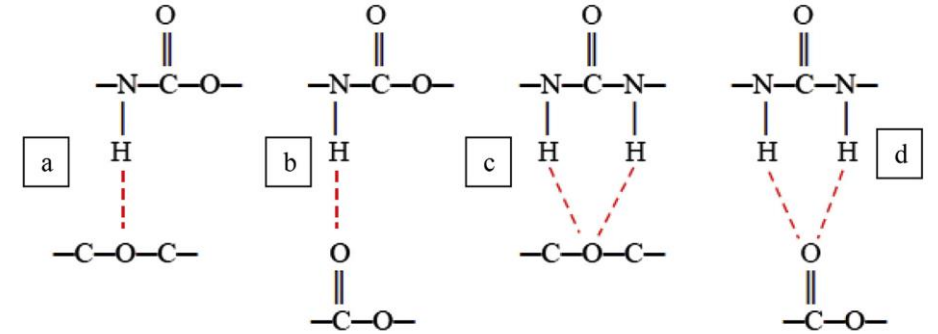
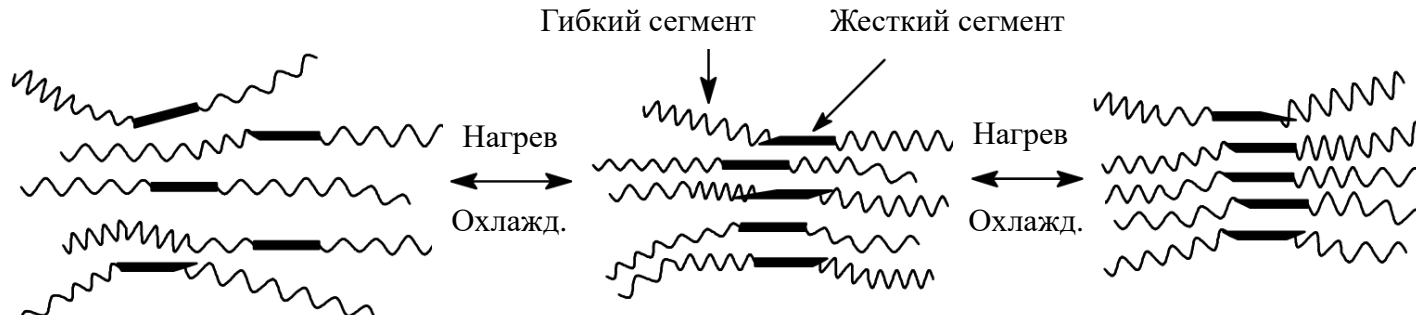


Полимеры



Полиэтилен
 Этиленвинилацетат
 Полистирол
 Полиизопрены
 Полиакрилаты
 Эпоксидные соединения
 Сегментированные полиуретаны

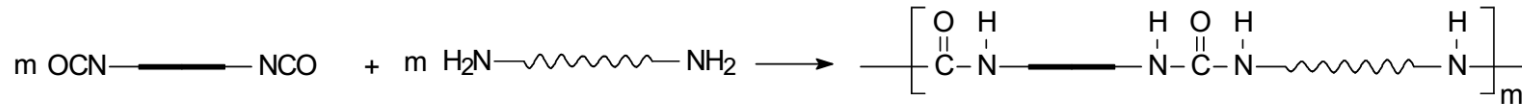
Сегментированный сополимер - сополимер, содержащий фазовые домены микроскопического или меньшего размера, которые состоят из структурных единиц одного типа. Домены в сегментированных сополимерах, как правило, образованы жесткими и гибкими сегментами.



диизоцианат

диол

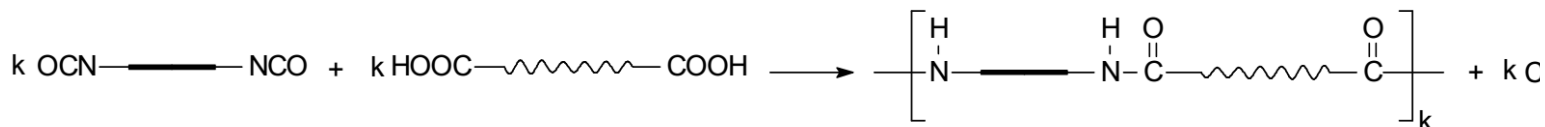
уретановая группа



диизоцианат

диамин

мочевинная группа

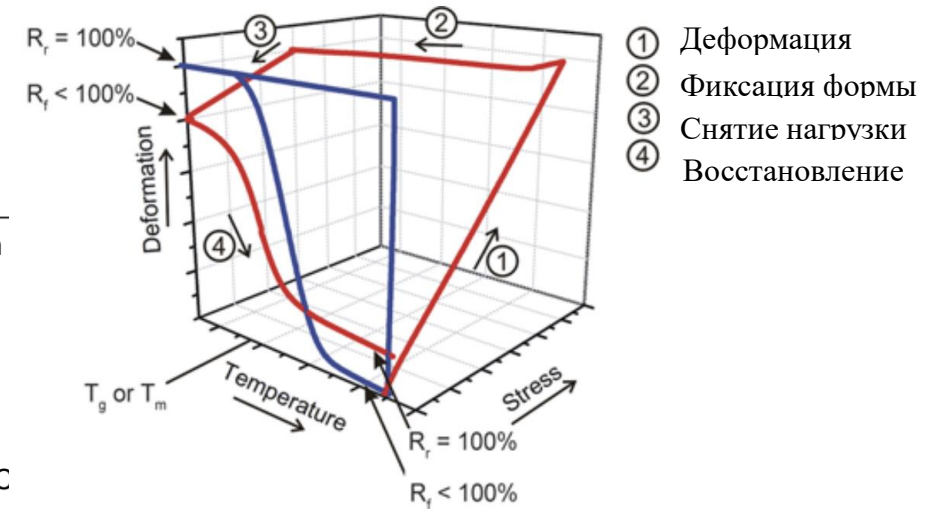


диизоцианат



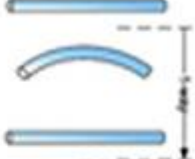
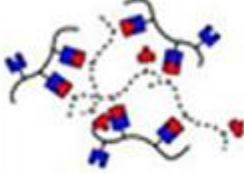
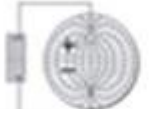

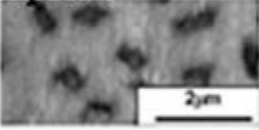







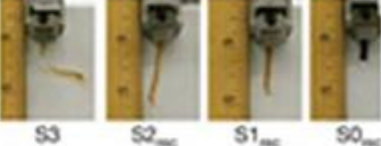


дикарбоновая кислота

амидная группа

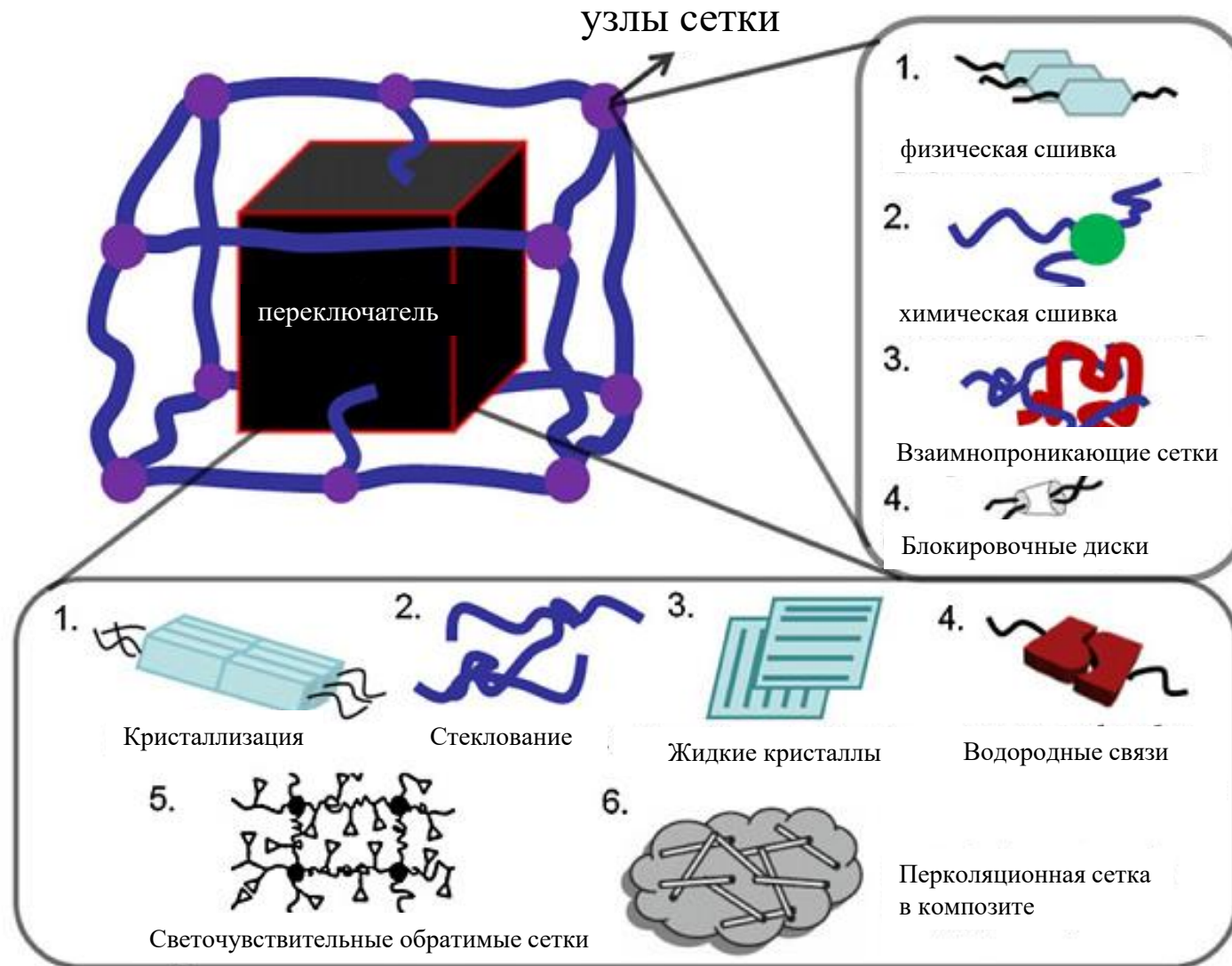
Механический тест



Классификация полимеров с эффектом памяти формы

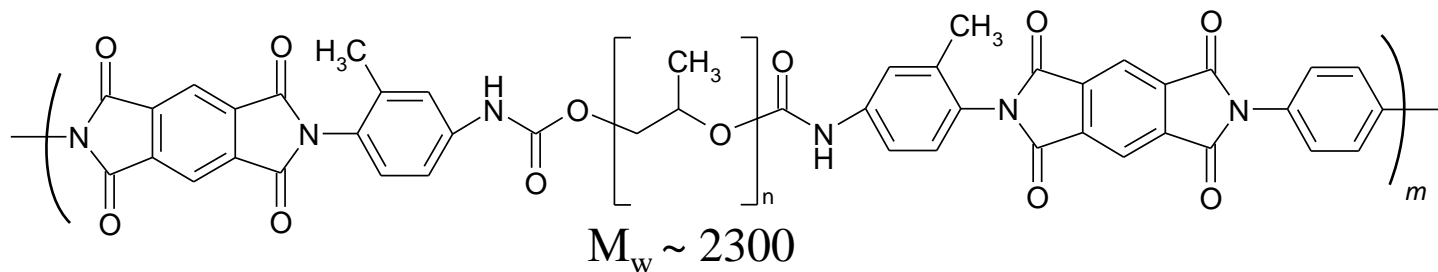
Состав и структура	Тип внешнего воздействия	Функция памяти формы
Блок-сополимер 	Температура 	Односторонний ЭПФ 
Супрамолекулярный полимер 	Электричество 	Двусторонний ЭПФ 
Полимерные смеси/ композиты 	Магнитное поле 	Термо чувствительные 
Взаимопроникающие полимерные сетки 	pH-среды 	Трехсторонний ЭПФ 
Сшитый гомополимер 	Излучение 	Многосторонний ЭПФ 
	ОВР 	Окислост. чувствительность 

Типы молекулярных переключателей в сегментных блок-сополимерах

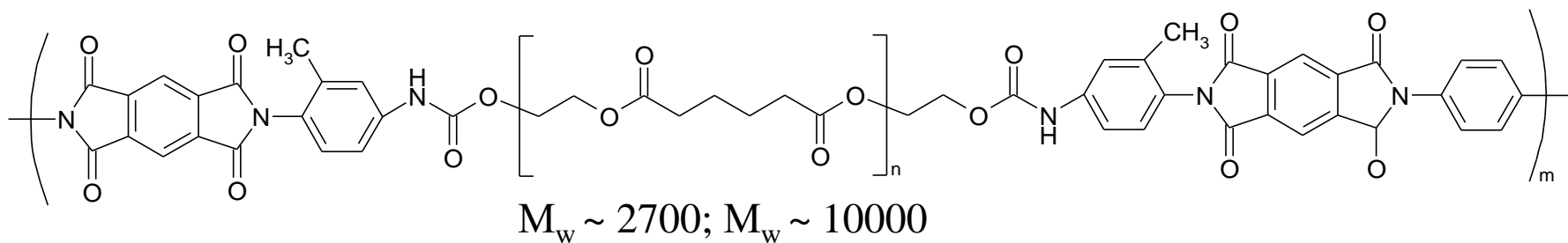


Сополиуретанимиды с разной длиной гибкого и жесткого сегментов

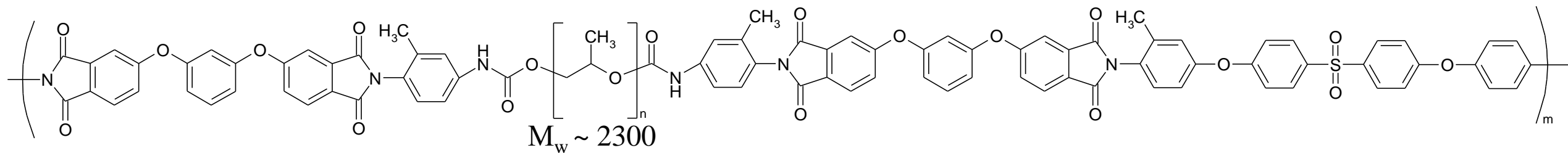
(ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ



(ПМДА-2700ПЭАТДИ-ПМДА)ПФ; (ПМДА-10000ПЭАТДИ-ПМДА)ПФ

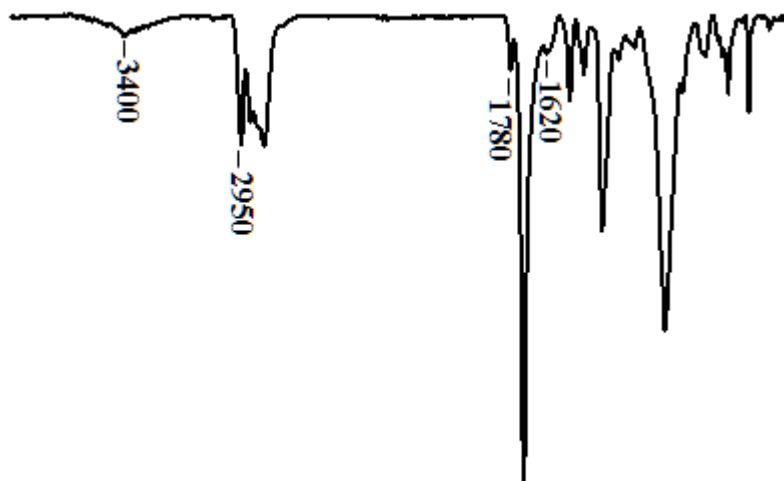


(P-2300ППГТДИ-P)СОД



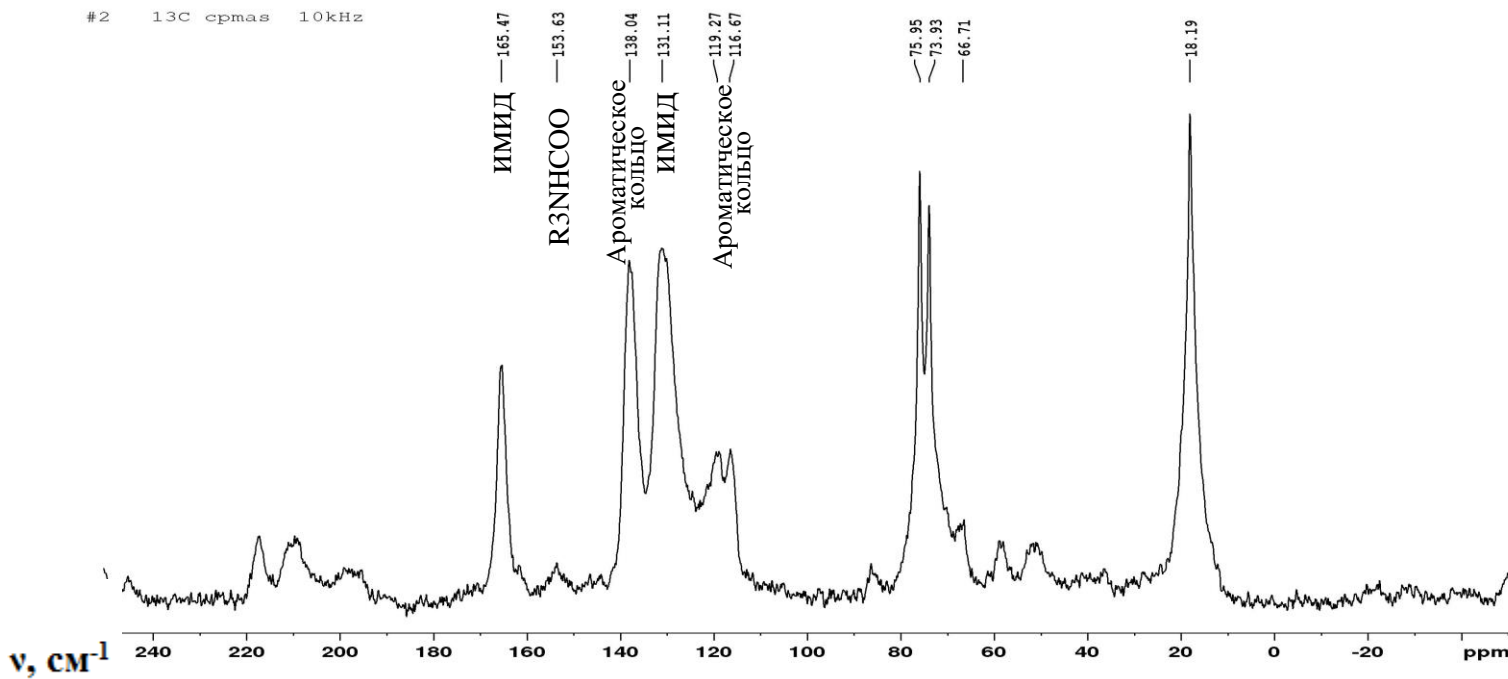
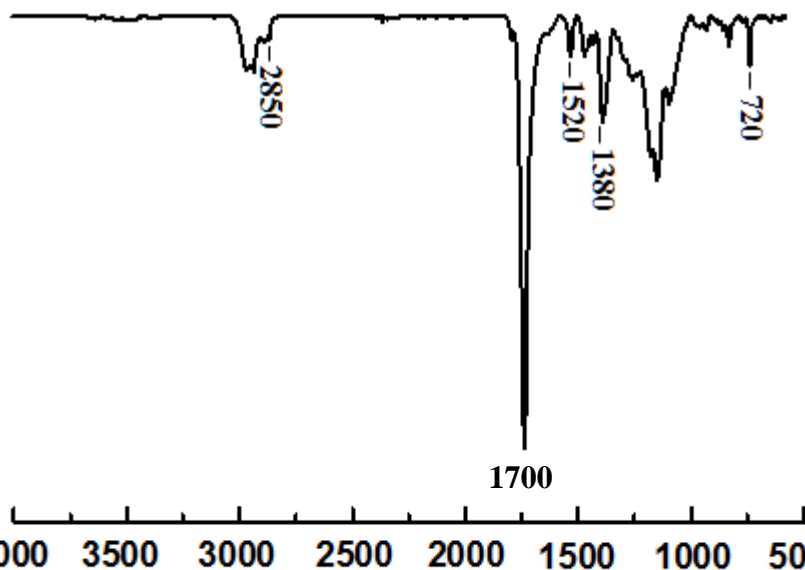
Структура сополиуретанимидов

(ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ



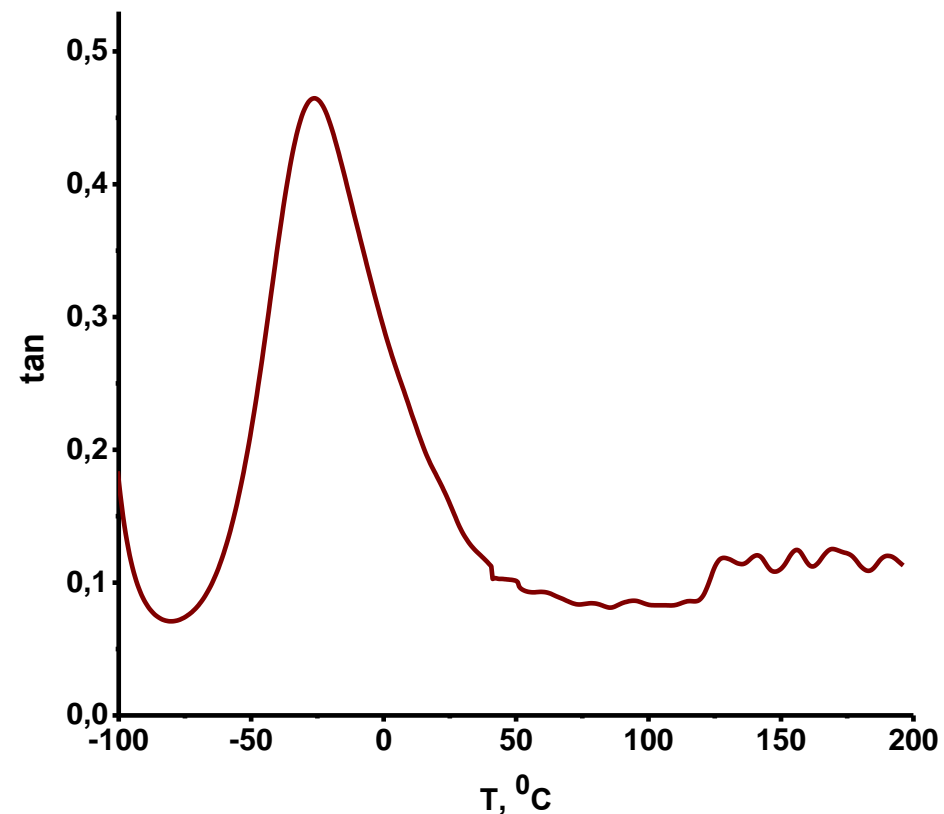
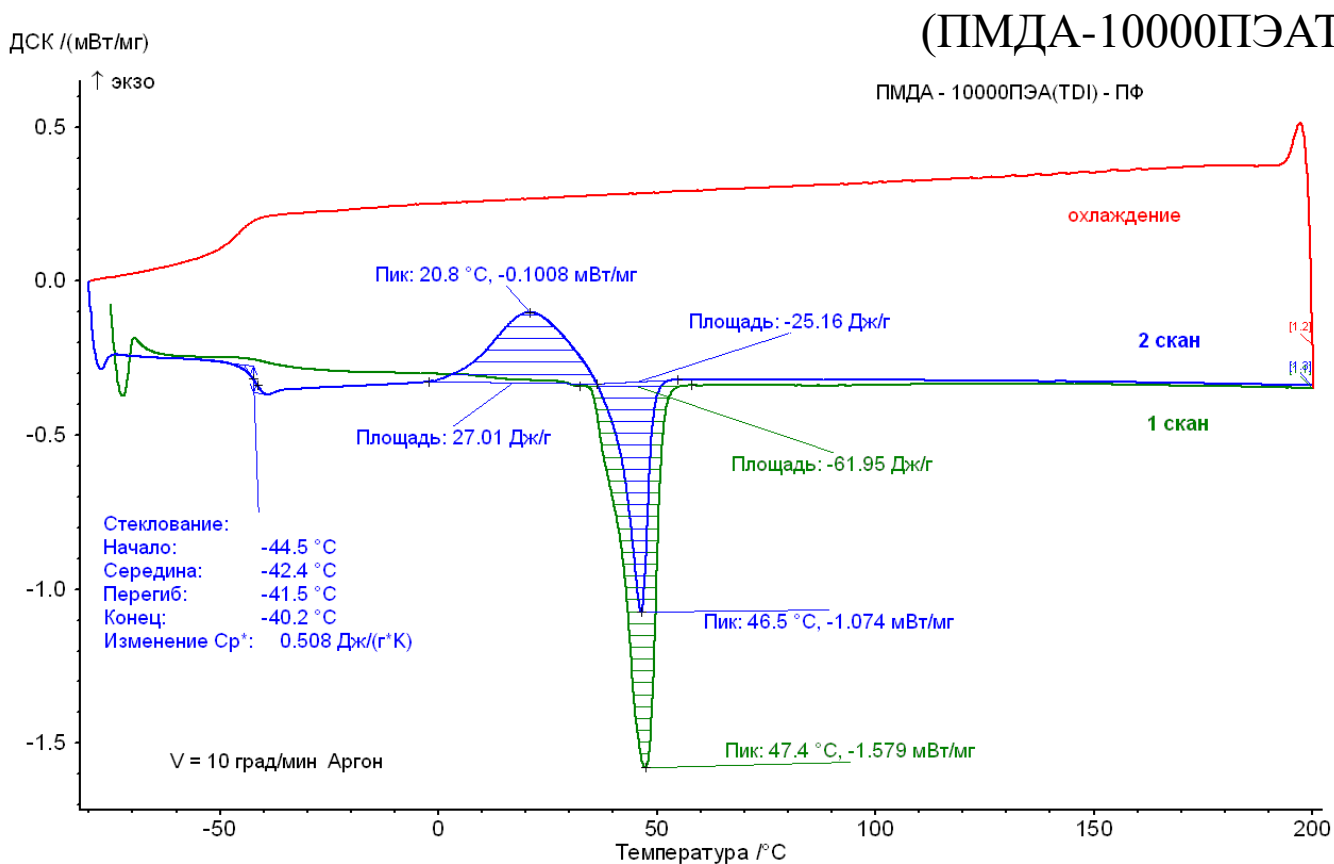
3300-3400 cm^{-1} валентные колебания NH, NH_2 -групп
 2950 и 2850 cm^{-1} валентные колебания алифатических C-H групп
 1780 cm^{-1} симметричные валентные колебания C=O в имидном цикле
 1700-1750 cm^{-1} составная полоса валентных колебаний C=O сложного эфира, карбоновой кислоты и несимметричных колебаний C=O в имидном цикле
 1620 cm^{-1} вращательные переходы NH-групп
 1380 cm^{-1} валентные колебания C-N имидного цикла, 1520 cm^{-1} Амид II
 1220-1000 cm^{-1} симметричные валентные колебания C-O, несимметричные валентные колебания O-C-O, колебания незамещенных CH групп в кольце
 720 cm^{-1} деформационные колебания имидного цикла

(ПМДА2700ПЭАТДИ-ПМДА)ПФ

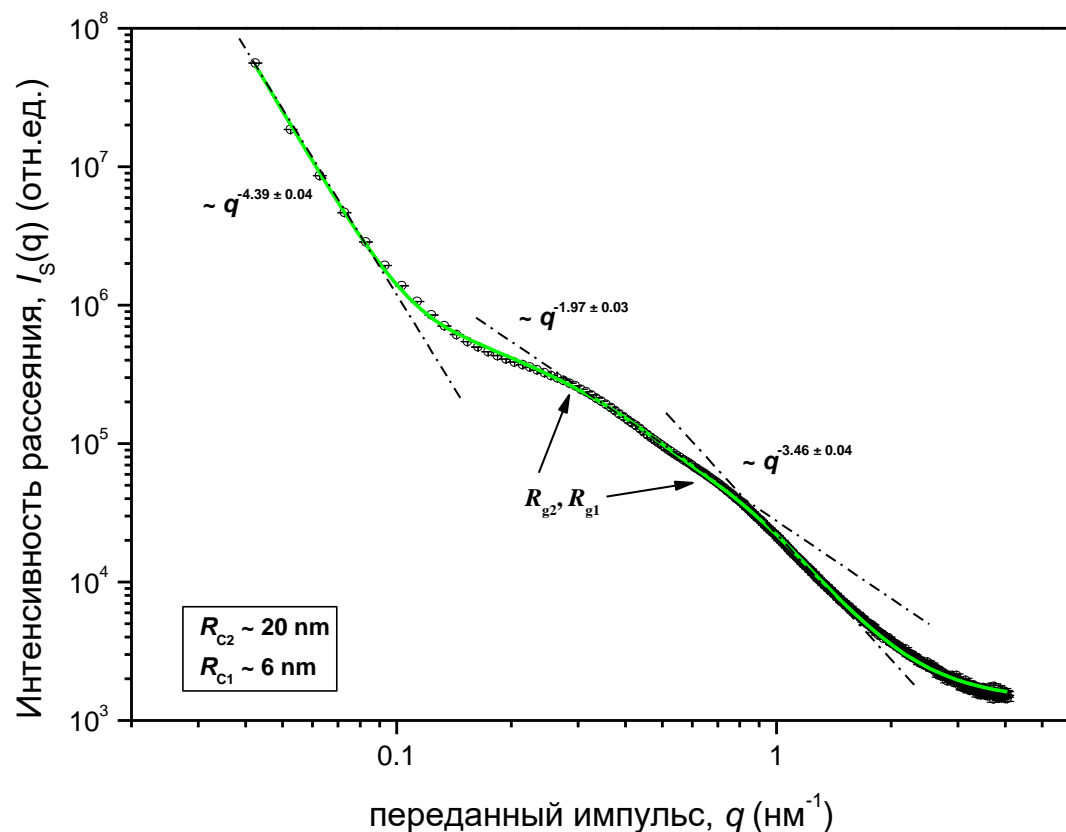


Исследование сополиуретанимидов методом ДСК и ДМА

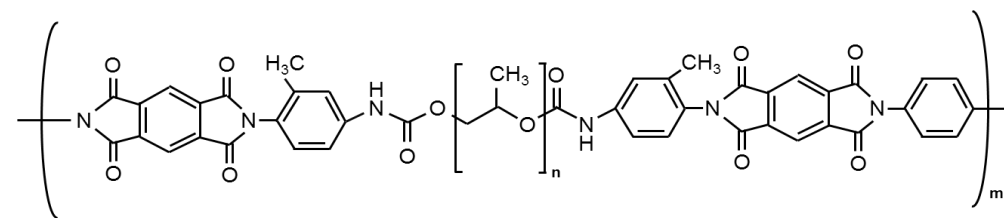
Образец	$T_{ст.}, ^\circ C$	$T_{пл.}, ^\circ C$
(ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ	-4	44
(ПМДА-2700ПЭАТДИ-ПМДА)ПФ	-34	50, 290
(ПМДА-10000ПЭАТДИ-ПМДА)ПФ	-42	47
(P-2300ППГТДИ-P)СОД	-49	40



Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей



Сополиуретанимид
(ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ



$$\rho_{h(1)} = 8.96 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$$

$$\rho_{s(2)} = 4.86 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$$

$$\langle \Delta \rho^2 \rangle = (\rho_2 - \rho_1)^2 \varphi_2 \varphi_1$$

Зависимость $I_s(q)$ МУРР образцом сополиуретанимида (ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ от переданного импульса q .

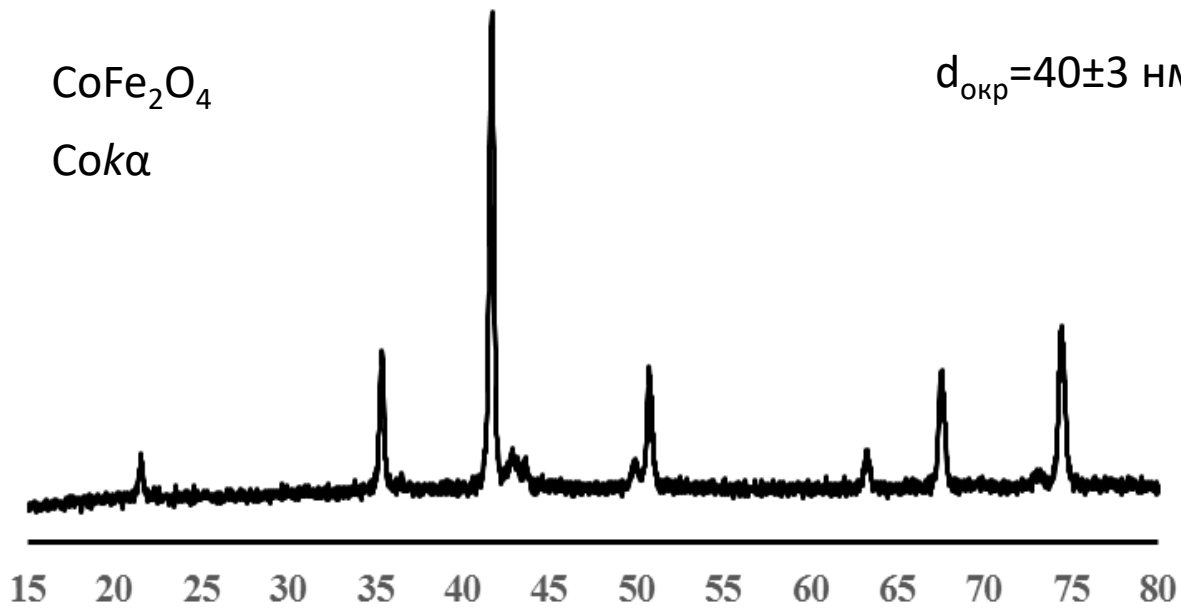
$$I_S(q) = \sum_{i=1}^m (G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[\frac{(\text{erf}(qR_{gi} / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_i}) + I_{inc}$$

РФА и СЭМ магнитных наночастиц

CoFe_2O_4

Сока

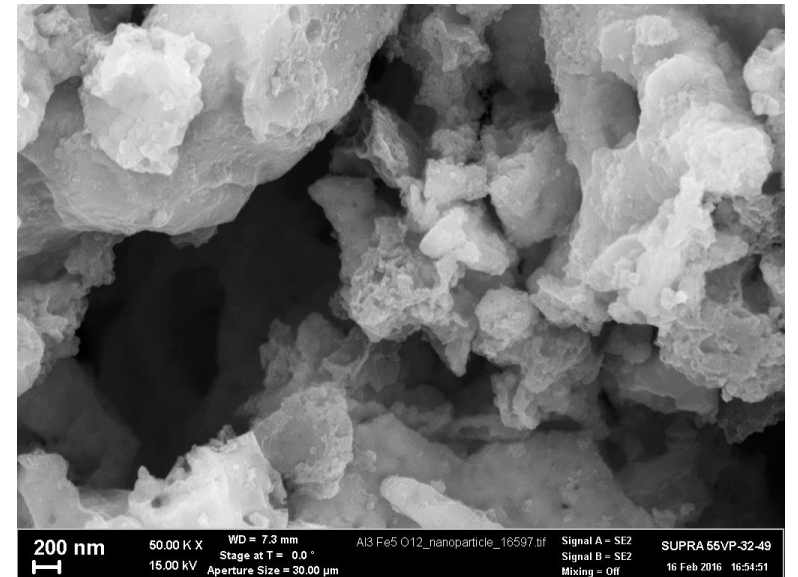
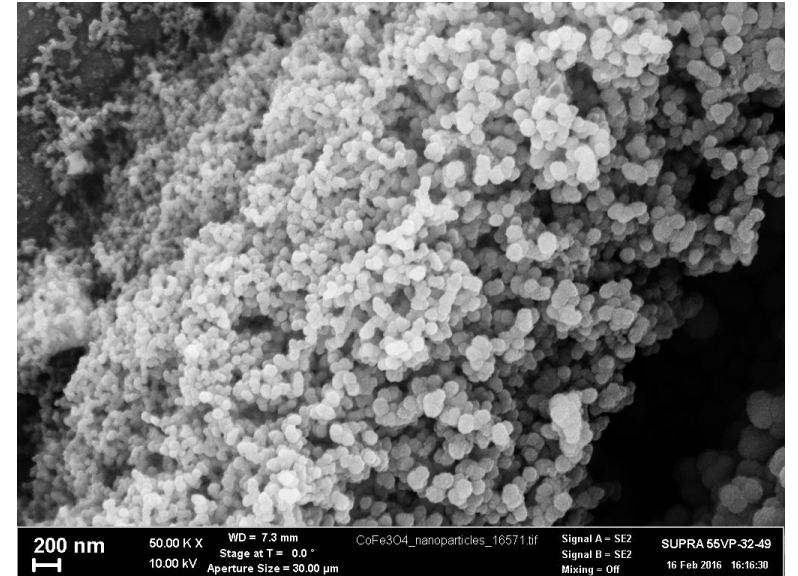
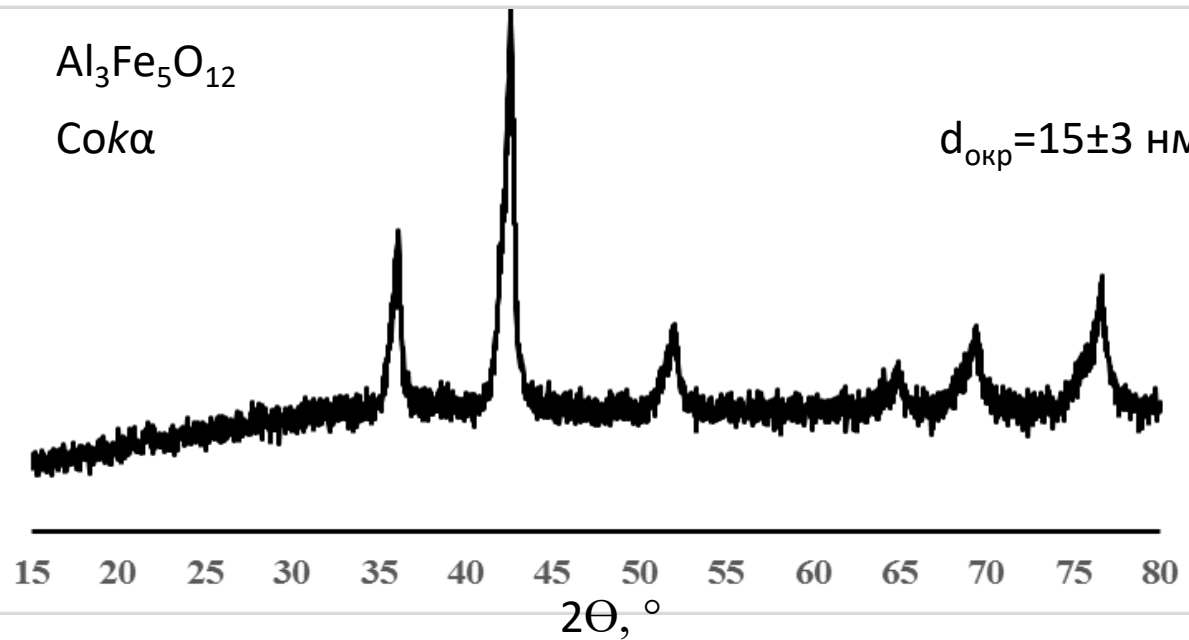
$d_{\text{окр}} = 40 \pm 3 \text{ нм}$

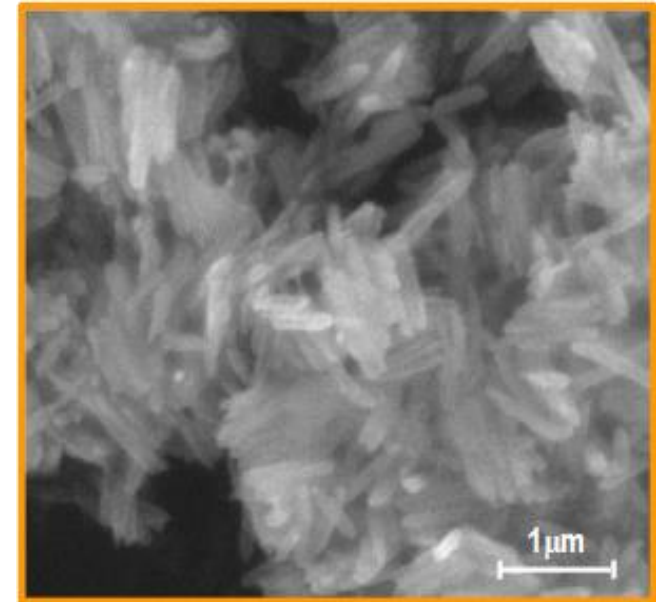
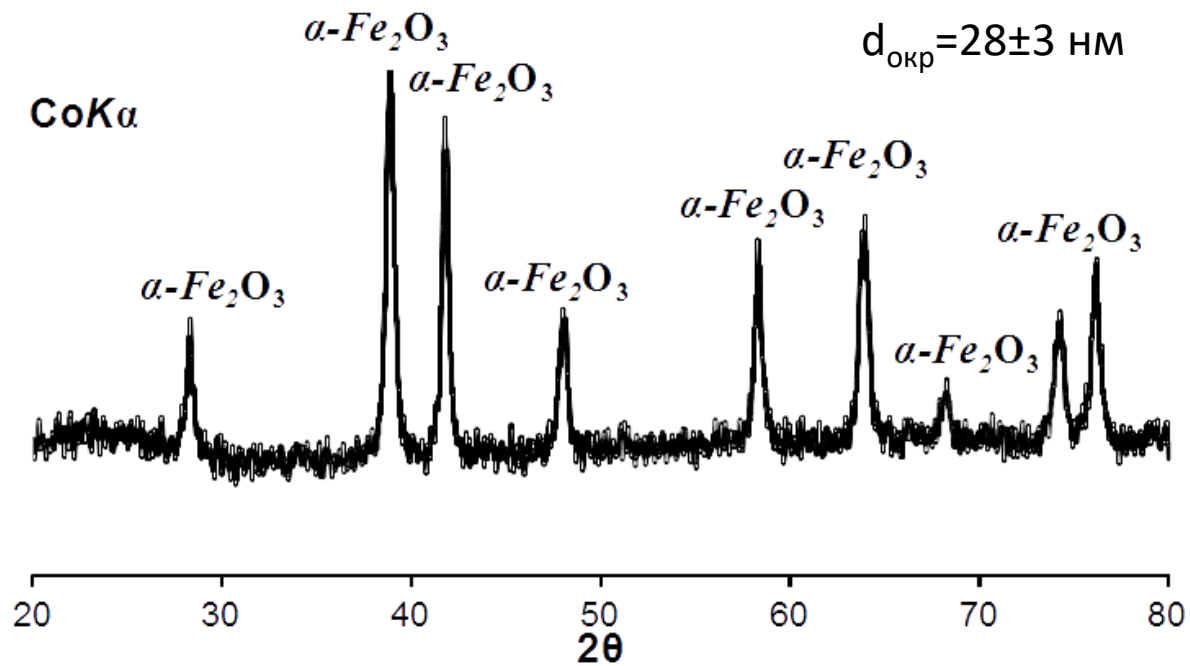
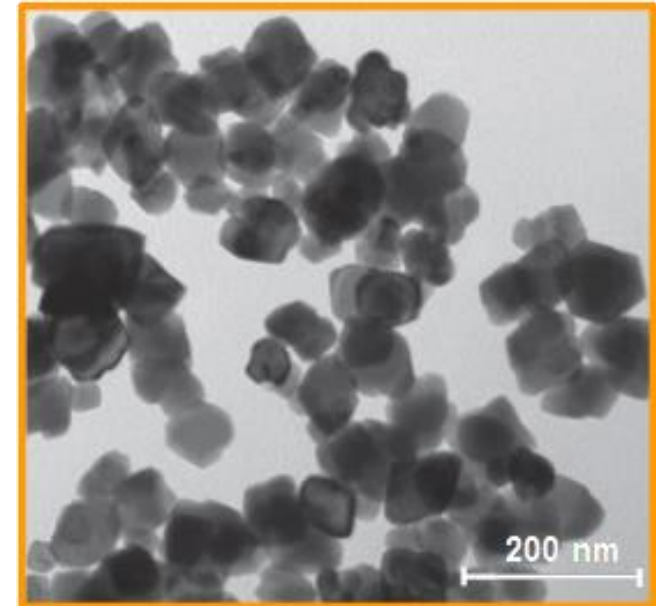
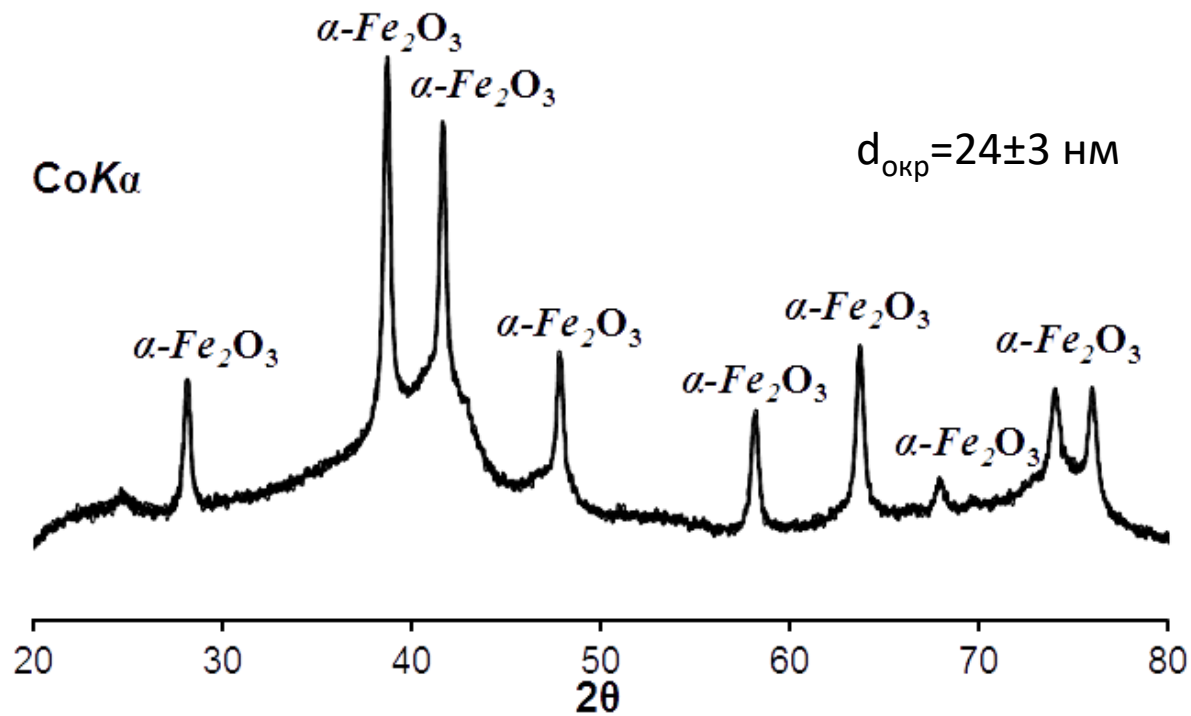


$\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Сока

$d_{\text{окр}} = 15 \pm 3 \text{ нм}$





Образцы

1. CoFe_2O_4 - (ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ
2. $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - (ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ
3. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - (ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ

SQUID-магнитометрия полимер-неорганических композитов

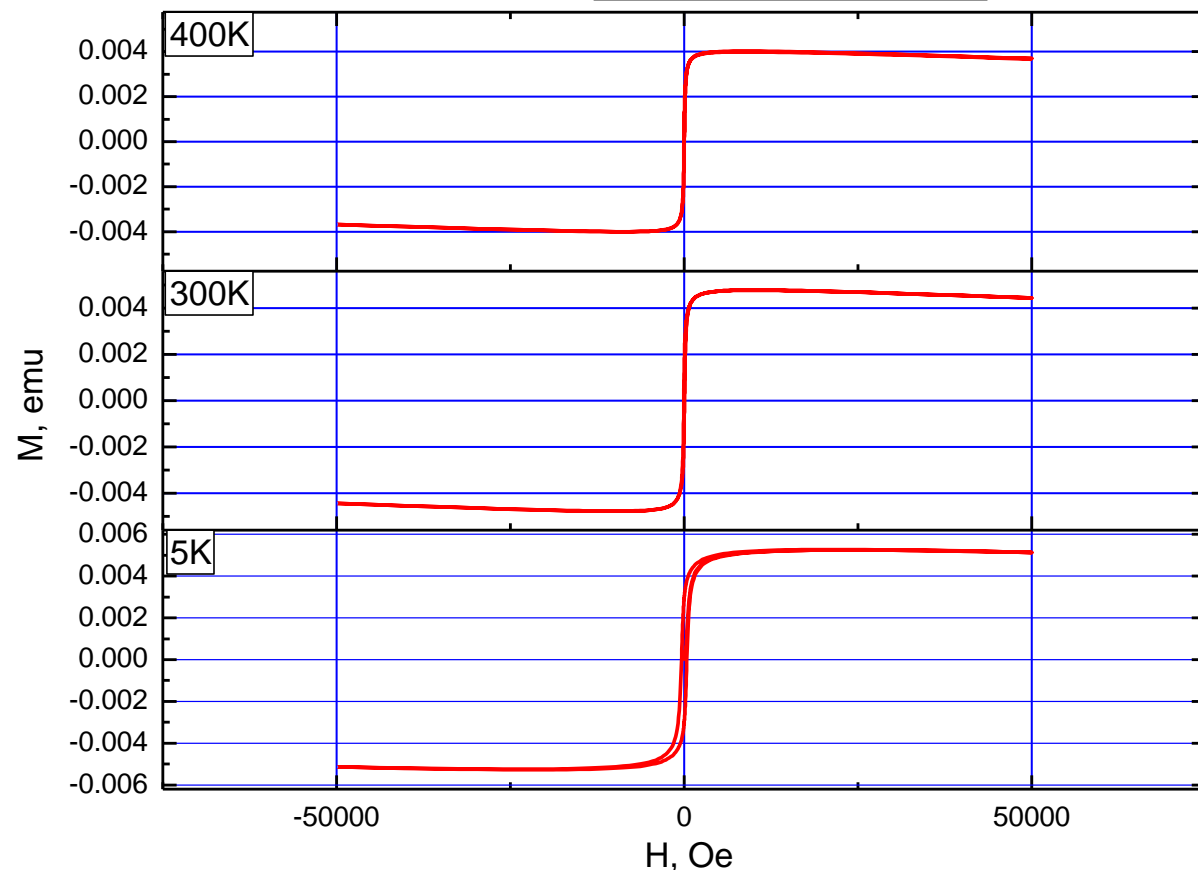
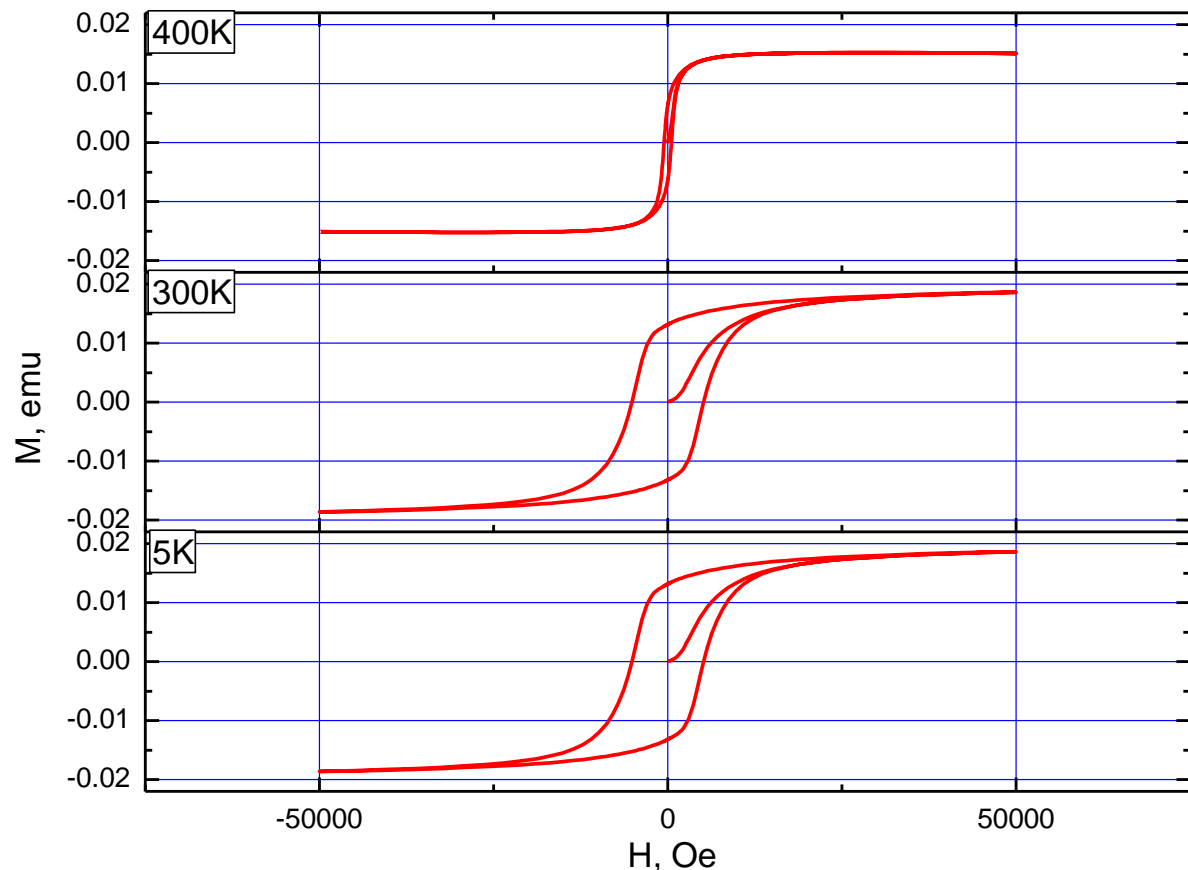
на основе сополиуретанимидов и наночастиц ферритов

Зависимости магнитного момента от напряженности магнитного поля

при фиксированных значениях температуры (5K, 300K, 400K)

— PEI + 1% CoFe_2O_4

— PEI + 1% $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$



Сегментный сополиэфиримид на основе резорцинового диангида, терминированного диизоцианата и четырехядерного диамина с 1 мас.% наночастиц CoFe_2O_4

Сегментный сополиэфиримид на основе резорцинового диангида, терминированного диизоцианата и четырехядерного диамина с 1 мас.% наночастиц $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов

Нейтрон имеет спин:

$$\vec{s} = \frac{\vec{\sigma}}{2} \longrightarrow \vec{P} = \langle \vec{\sigma} \rangle \longrightarrow P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$$

Магнитный момент нейтрона:

$$\vec{\mu}_n = \mu_n \vec{\sigma}$$

Амплитуда рассеяния нейтронов:

$$F(\vec{q}) = F_N(\vec{q}) + \vec{M}_\perp \vec{\sigma}$$

Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов

Интенсивность МУР ансамблем N магнитных частиц:

$$I(q) = \phi \cdot P(q)S(q)$$

Форм –фактор рассеивающих частиц

$$P(q) = (\Delta\rho \cdot F_N(q) \pm \Delta\eta \cdot F_M(q))^2$$

При $S(q) = 1$:

$$I(q, \alpha) = (\Delta\rho)^2 F_N^2 + ((\Delta\eta)^2 F_M^2 \pm 2\Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M) \cdot \sin^2 \alpha,$$

Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов

Неполяризованные нейтроны:

$$I(q, \alpha) = (\Delta\rho)^2 F_N^2 + (\Delta\eta)^2 F_M^2 \cdot \sin^2 \alpha.$$

Поляризованные нейтроны:

$$I^+(q, \alpha) = (\Delta\rho)^2 F_N^2 + ((\Delta\eta)^2 F_M^2 + 2P \cdot \Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M) \cdot \sin^2 \alpha,$$

$$I^-(q, \alpha) = (\Delta\rho)^2 F_N^2 + ((\Delta\eta)^2 F_M^2 - 2P\varepsilon \cdot \Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M) \cdot \sin^2 \alpha.$$

Магнитно-ядерная интерференция:

$$\Delta I(q, \alpha) = I^+(q, \alpha) - I^-(q, \alpha) = 2P(\varepsilon + 1) \cdot \Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M \cdot \sin^2 \alpha$$

Магнитно-ядерная интерференция

$$\Delta I(q, \alpha) = I^+(q, \alpha) - I^-(q, \alpha) = 2P(\varepsilon + 1) \cdot \Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M \cdot \sin^2 \alpha$$

1. Магнитно-ядерная интерференция возникает, только если оба типа рассеяния осуществляются в одной и той же области q -пространства, то есть когда рассеивающая среда одновременно характеризуется как ядерным, так и магнитным контрастом.
2. Разница $\Delta I(q)$ пропорциональна двум слагаемым:

$$\Delta I(q) \propto 2 \operatorname{Re} \left[\langle \psi_0 \psi_M^* \rangle + \langle \psi_N \psi_M^* \rangle \right]$$

При этом из закона сохранения числа частиц следует:

$$\int \Delta I(q) dq = 0$$

3. Метод измерения магнитно-ядерной интерференции является разностным, т.е. он само мониторируемый с физически нулевым эффектом при отсутствии магнитно-ядерной интерференции.

Установка малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов

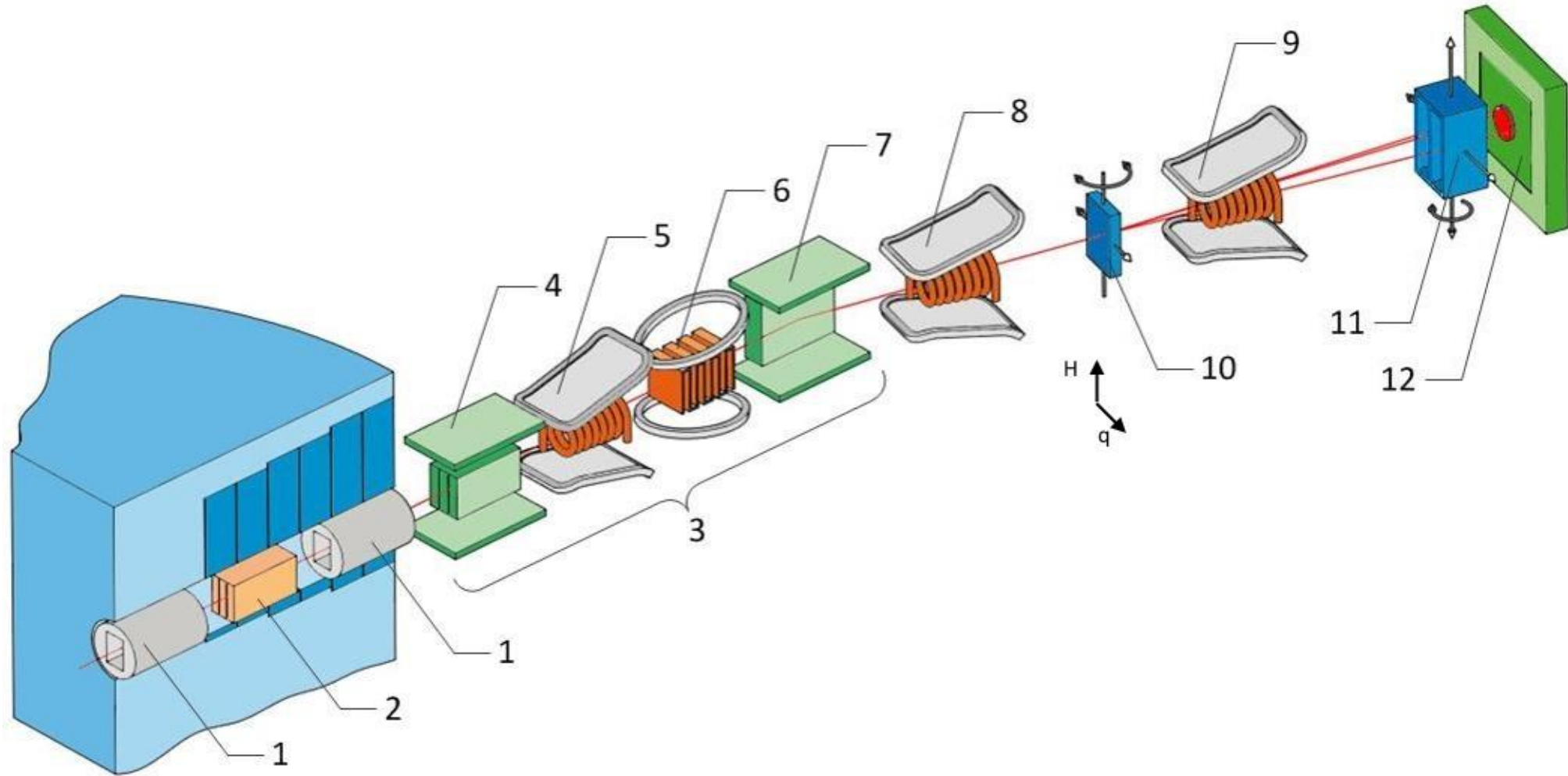
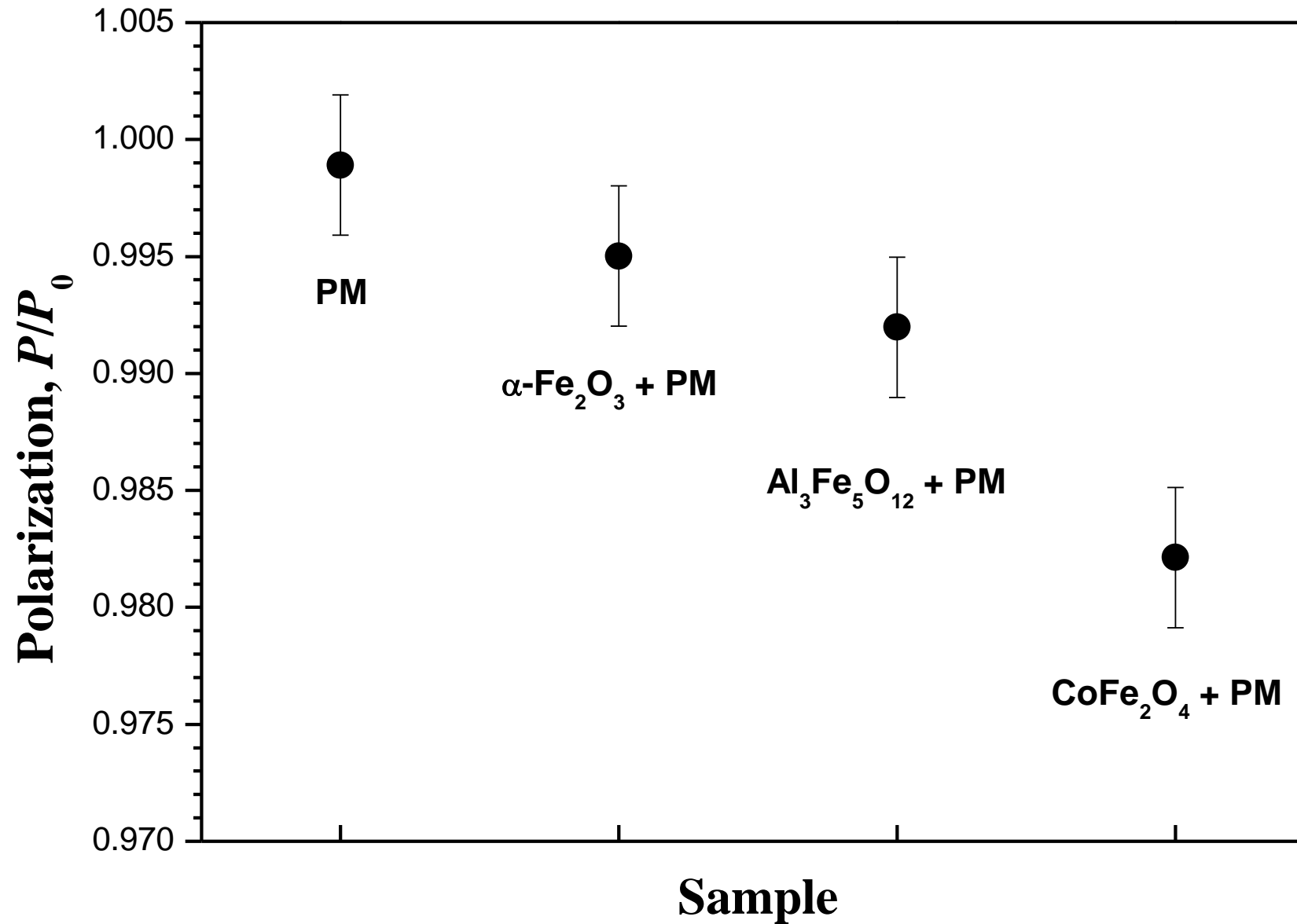


Схема малоуглового дифрактометра поляризованных нейтронов «ВЕКТОР»

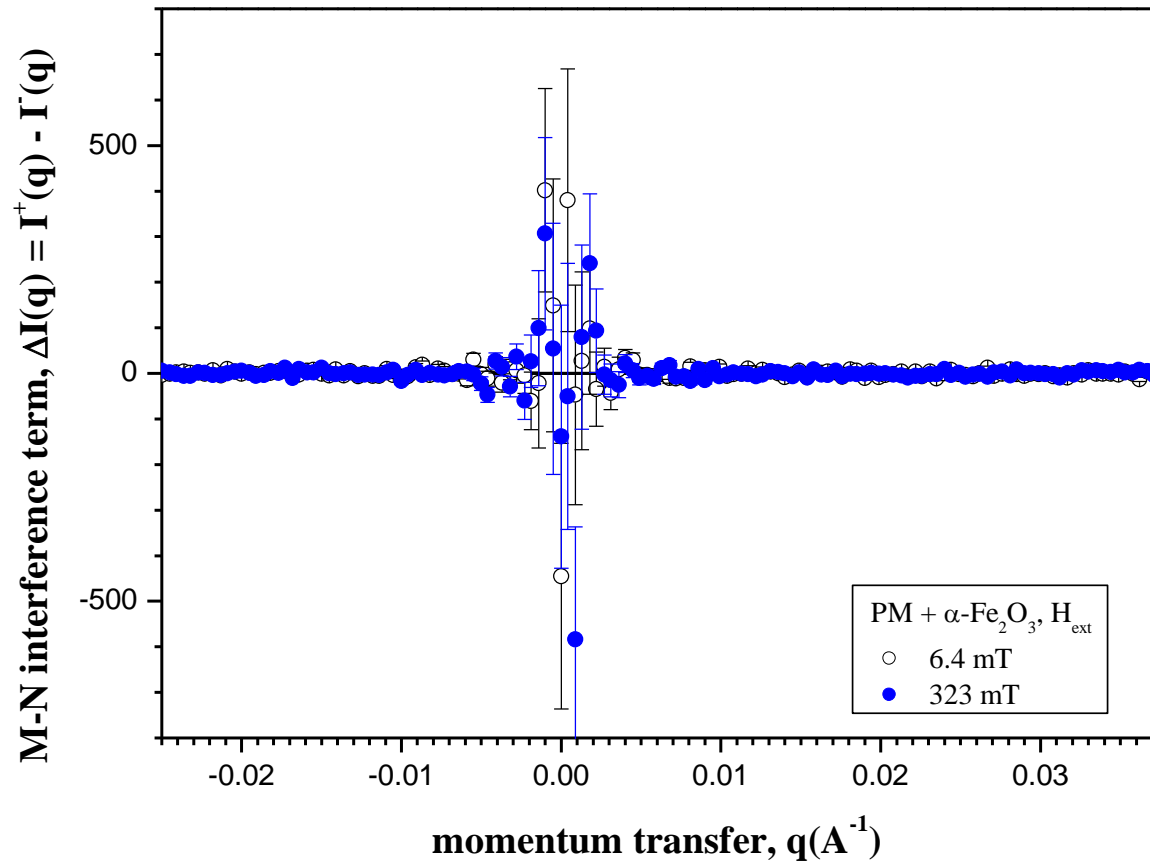
1 – коллиматор, 2 – зеркальный фильтр, 3 – магнитный монохроматор, 4 – поляризатор, 5 – адиабатический флиппер, 6 – резонансный флиппер, 7 – анализатор, 8, 9 – адиабатические флипперы, 10 – узел образца, 11 – анализатор, 12 – 2-х координатный детектор (ПЧД).

Измерение поляризации

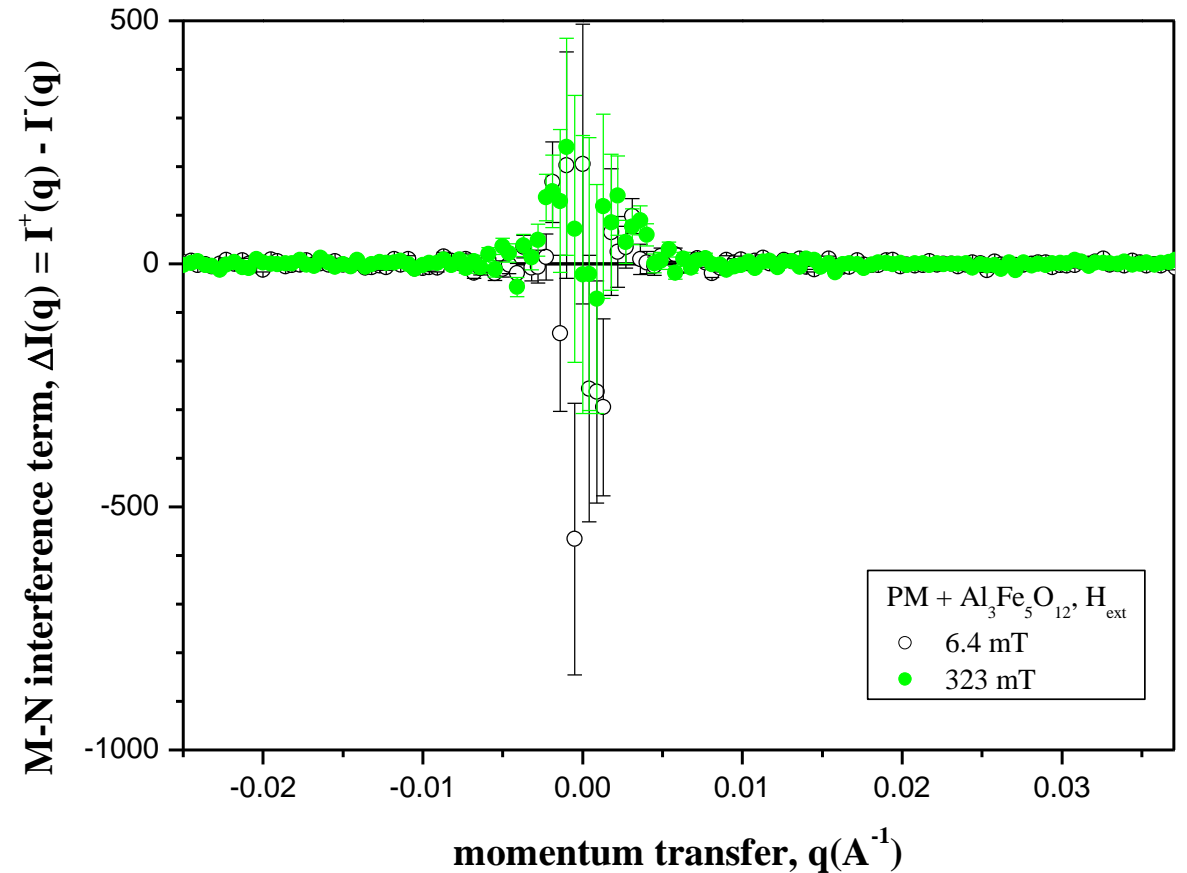


Полимер-неорганические композиты на основе сополиуретанимида (ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ и наночастиц ферритов

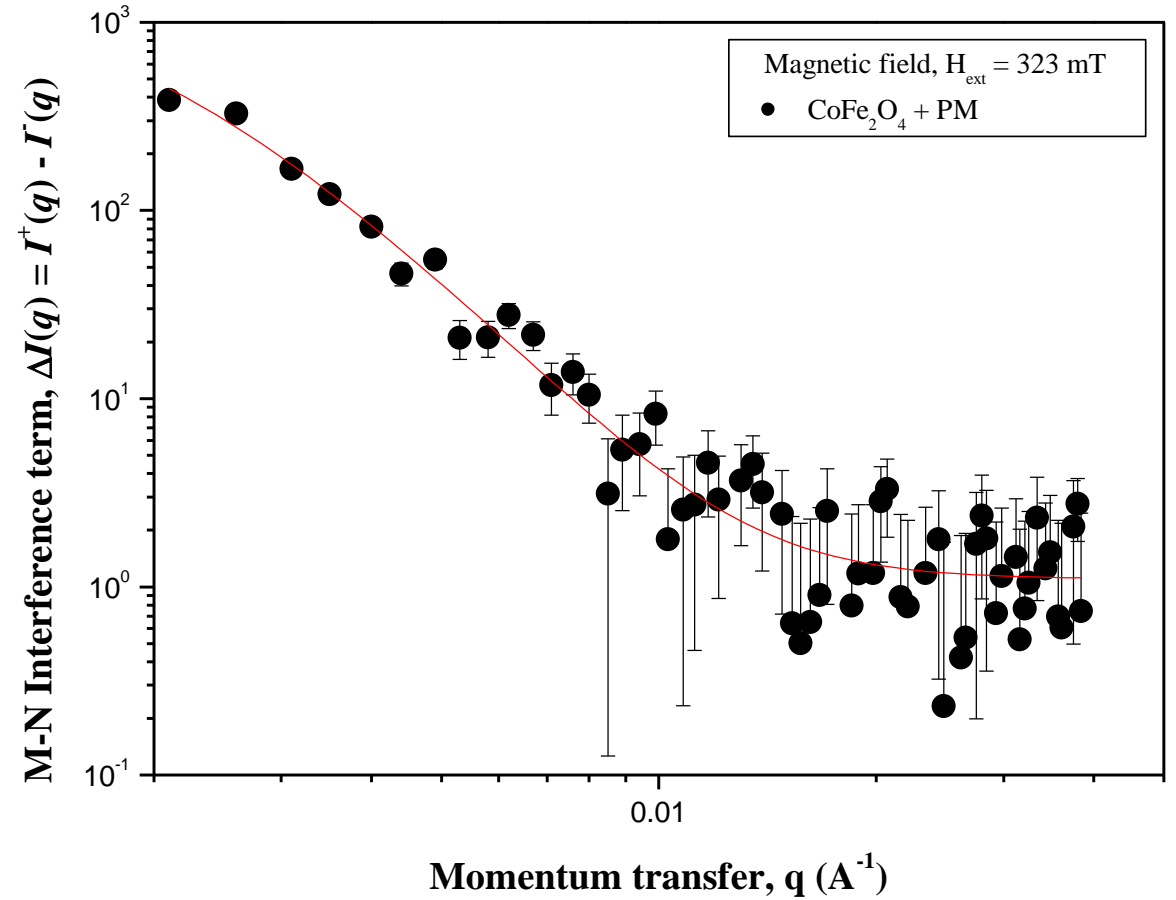
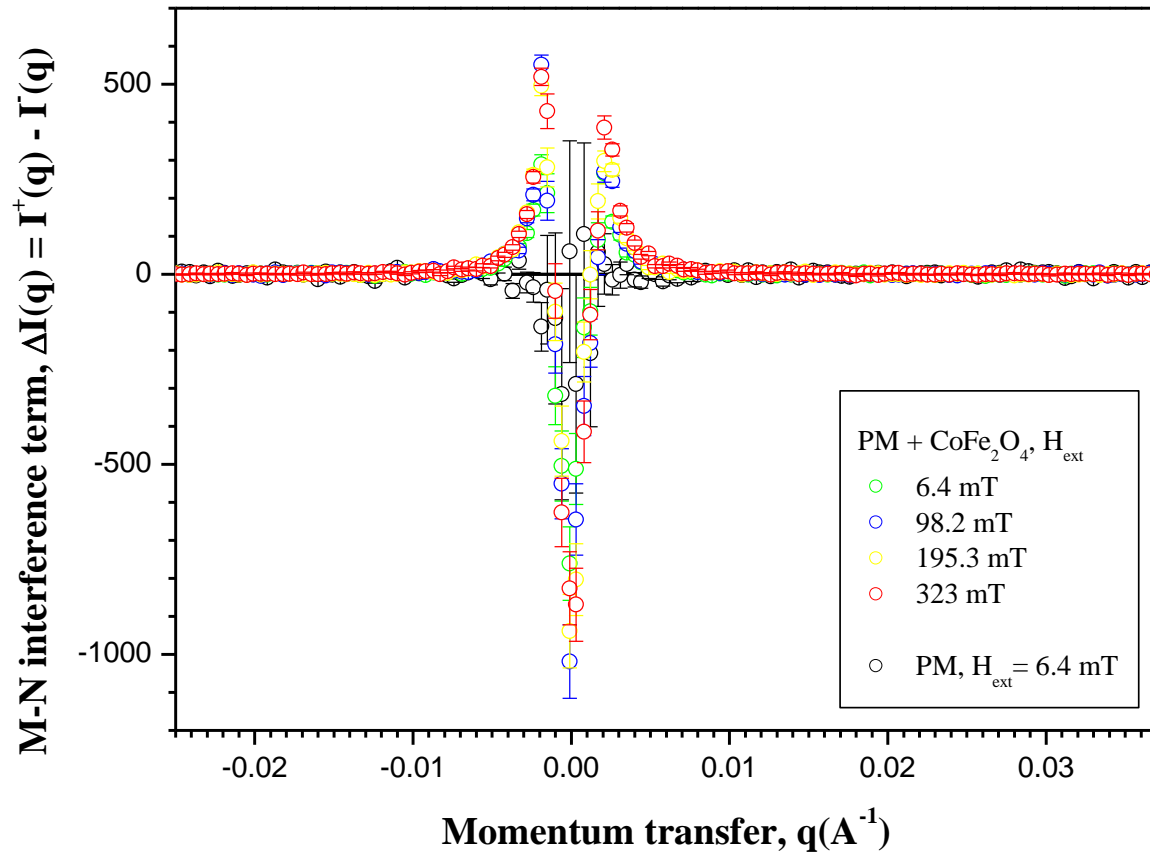
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



$\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$



Полимер-неорганический композит на основе сополиуретанимида (ПМДА-2300ППГТДИ-ПМДА)ПФ и CoFe_2O_4

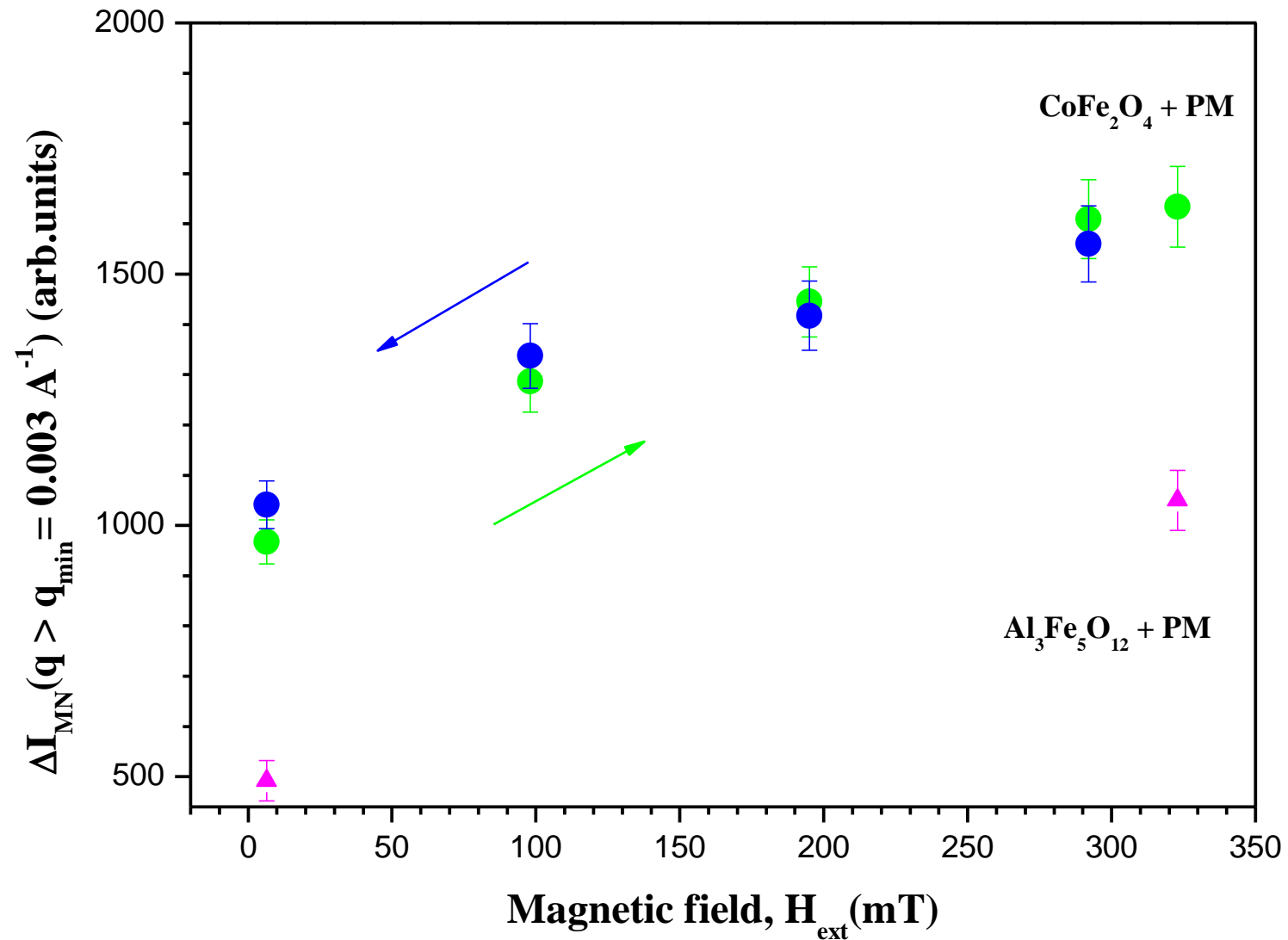


$$\Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{(q^2 + \kappa^2)^2} + I_{inc}$$

$$\kappa = 1/R_c$$

$$R_c = 480 \pm 90 \text{ \AA}$$

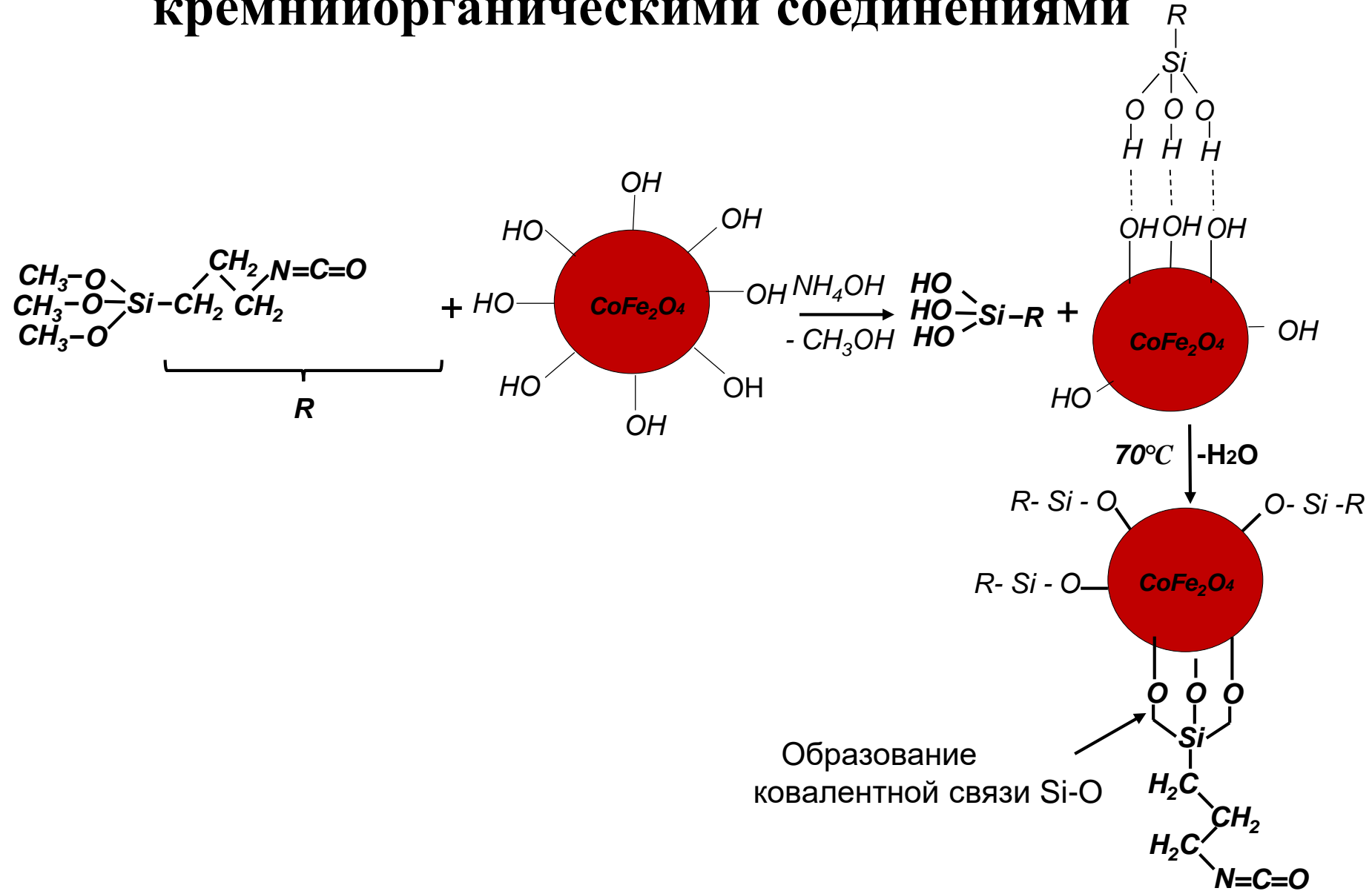
Полимер-неорганические композиты на основе сополиуретанимида (ПМДА-2300ППГДИ-ПМДА)ПФ и наночастиц ферритов



Выводы и планы

- Были синтезированы сегментные сополиуретанимиды с различной длиной гибкого алифатического и жесткого ароматического фрагментов
- Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждена химическая структура синтезированных сегментных блок-сополимеров. С помощью ДСК и ДМА определены температура стеклования и плавления гибкого алифатического и жесткого ароматического фрагментов
- Методом МУРР исследована мезоструктура сегментного сополиуретанимида (P-2300ППГТДИ-P)СОД
- Синтезированы нанокомпозиты на основе сегментного сополиуретанимида (P-2300ППГТДИ-P)СОД и наночастиц ферритов (1 масс.%)
- Методами СКВИД-магнитометрии и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов исследована магнитные свойства и структура полученных нанокомпозитов
- Из анализа М-Я интерференционного вклада в интенсивность МУРПН получена оценка характерного размера М-Я кросскорреляций. Выявлено, что инкорпорированные магнитные наночастицы ферритов имеют тенденцию к агрегированию. Предложена модификации поверхности наночастиц ферритов для предотвращения процессов агрегации.
- Планируется синтез и исследование композитов с разным содержанием наночастиц ферритов, а также изучение механизмов управления эффектом памяти формы в переменном магнитном поле.

Модификация поверхности магнитных наночастиц кремнийорганическими соединениями



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!