

3. Кузнецов Н.В., Горелов В.П., Рулева А.В. Особенности реализации инновационной деятельности в медицинских учреждениях // Московский экономический журнал. – 2019 – №6.

4. Внедрение новых технологий в медицинских организациях: зарубежный опыт и российская практика /Л.С. Засимова, Ф.Н. Кадыров, С.К. Салахутдинова, В.А. Чернец, С.В. Шишкин // С.В. Шишкин. – Москва: Высшая школа экономики, 2013. – 185 с.

5. Борщёва Н.Л. Проблемы развития инновационной деятельности в здравоохранении // Экономика и менеджмент инновационных технологий. 2014. № 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://ekonomika.snauka.ru/2014/01/3641> (дата обращения 23.03.2021)

6. Гилязова Г.А., Хайруллина Ю.Р. Инновации и глобальные изменения в системах здравоохранения // Дыльновские чтения. Материалы V международной научно-практической конференции. – 2018. С. 190–191.

БИОМЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА

УДК 531.7, 621.318.1

**^{1,2}Бугаёва А.В., ¹Сафронов А.П., ^{1,2}Шкляр Т.Ф.
ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛАМИДА И ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ**

¹Институт естественных наук и математики

Уральский Федеральный университет

Екатеринбург, Российская Федерация

²Отдел биомедицинской физики и инженерии,
Уральский государственный медицинский университет
Екатеринбург, Российская Федерация

**^{1,2}Bugayova A.V., ¹Safronov A.P., ^{1,2}Shklyar T.F.
VISCOELASTIC PROPERTIES OF FERROGELS BASED ON
POLYACRYLAMIDE AND STRONTIUM FERRITE**

¹Institute of natural science and mathematics

Ural Federal University

Ekaterinburg, Russian Federation

²Department of biomedical physics and engineering
Ural State Medical University

Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: bantonina1998@mail.ru

Аннотация. Исследование посвящено оценке вязкоупругих свойств полиакриламидных феррогелей с разным содержанием магнитных частиц феррита стронция методом динамического механического анализа. Показано, что величины модуля упругости и модуля потерь феррогелей возрастают с увеличением содержания магнитного наполнителя от 0 до 11% и уменьшаются при повышении концентрации наполнителя до 18%. Установлены особенности частотной зависимости модуля накопления для гелей с разным содержанием магнитных частиц.

Annotation. The study was devoted to the evaluation of the viscoelastic properties of polyacrylamide ferrogels with different contents of magnetic strontium ferrite particles by dynamic mechanical analysis. It was shown that the values of the elastic modulus and the loss modulus of ferrogels increased with an increase in the magnetic filler content from 0 up to 11% and decrease with a further increase of filler concentration up to 18%. The features of the frequency dependence of the storage modulus for gels with different content of magnetic particles were clarified.

Ключевые слова: полиакриламид, микрочастицы, феррит стронция, феррогель, вязкоупругие свойства.

Key words: polyacrylamide, microparticles, strontium ferrite, ferrogel, viscoelastic properties.

Введение

Феррогель (ФГ) – композитный материал на основе трехмерной полимерной сетки, набухшей в растворителе, в которую встроены магнитные частицы (МЧ). ФГ привлекают особое внимание для использования в области биоинженерии благодаря своей чувствительности к внешнему магнитному полю и реализуемым таким образом контролем над свойствами. Среди таких потенциальных применений: матрицы для культивирования клеток [4], имплантаты для регенеративной медицины [6], направленная доставка лекарств [3, 5, 8] и другие приложения. Важной характеристикой ФГ, определяющей успешное применение новых материалов, являются их вязкоупругие свойства, которые, в случае ФГ, могут существенно зависеть от концентрации частиц в полимере.

Цель исследования – сравнительная оценка механических вязкоупругих свойств полиакриламидных феррогелей с разным содержанием частиц феррита стронция.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – феррогели на основе полиакриламида (ПАА), синтезированные методом радикальной полимеризации с начальной концентрацией мономера 0,6 М. В качестве сшивающего агента использовали метилendiакриламид (МДАА), а в качестве наполнителя был взят образующийся в ходе твердофазного синтеза из оксида железа (Fe_2O_3) и оксида стронция (SrO)

микродисперсный феррит стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Полученные феррогели имели одну сшивку на 100 мономерных звеньев и отличались массовой долей частиц феррита стронция: 0,00%, 0,07%, 0,72%, 4,01%, 8,55%, 11,01%, 17,86%. Синтез частиц и гелей, а также аттестация материалов были выполнены на базе департамента фундаментальной и прикладной химии ИЕНиМ УрФУ и Института электрофизики УрО РАН (Екатеринбург), и подробно изложены в работе [7].

Оценивали механические свойства полученных феррогелей. Образцы в форме цилиндров диаметром 11-14 мм и высотой 5-6 мм помещали между двумя дисками, один из которых был соединен с датчиком силы, другой – с датчиком перемещений. Для оценки вязкоупругих свойств гелей применяли метод динамического механического анализа (ДМА). Для этого при предварительном уровне сжатия образца $\sim 8\%$ от начальной высоты задавали периодические синусоидальные деформации одноосного сжатия с амплитудой 7% от начальной высоты образца и частотой (f) от 0,05 до 10 Гц. Регистрировали синусоидальную зависимость возникающего в образце механического напряжения, на основании чего рассчитывали модуль накопления (G') и модуль потерь (G'').

Результаты исследования и их обсуждение

Методом ДМА установили значения модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') для всех образцов ФГ. Модуль накопления является мерой энергии, получаемой и отдаваемой элементарным объемом данного тела за период деформации, и характеризует упругие свойства материала. Модуль потерь является мерой диссипации энергии, и характеризует сопротивление полимера деформированию, т. е. вязкие свойства.

По всей совокупности экспериментальных данных оценили влияние количественного содержания (массовой доли) частиц феррита стронция на механические характеристики гелей. Значения обоих показателей (G' и G'') при минимальной частоте деформирования 0,05 Гц представлены в таблице 1. Теоретическое обоснование такого выбора приведено ниже.

Таблица 1

Значения механических параметров ФГ на частоте 0,05 Гц

Массовая доля МЧ (%)	G' (Па)	G'' (Па)
0,00	2013 \pm 211	183 \pm 64
0,07	2200 \pm 662	186 \pm 48
0,72	2793 \pm 937	368 \pm 94
4,01	2962 \pm 595	291 \pm 42
8,55	3099 \pm 333	283 \pm 167
11,01	4304 \pm 748	504 \pm 135
17,86	2607 \pm 304	223 \pm 27

Видно, что G' и G'' возрастают с увеличением концентрации МЧ от 0,00 до 11,01%: с 2013 до 4304 Па и с 183 до 504 Па соответственно. Это можно

объяснить тем, что с увеличением содержания магнитотвердого наполнителя полимерная сетка уплотняется за счет дополнительных физических связей между МЧ и полимерными цепочками, и, как следствие, упругость гелей возрастает. Это же уплотнение сетки полимера приводит к росту трения при деформации, о чем свидетельствует возрастание значений модуля потерь.

Влияние плотности полимерной сетки за счет изменения количества узлов связывания также показано при сравнении упругих свойств ПАА гелей с разной степенью сшивки. Модуль упругости плотно сшитого геля (1:50) почти в два раза превышает модуль упругости редко сшитого геля (1:200): $12,0 \pm 1,8$ кПа против $7,4 \pm 1,0$ кПа. Значения модуля потерь также снижаются в редко сшитом геле: $1,4 \pm 0,2$ кПа и $0,7 \pm 0,0$ кПа, соответственно. Таким образом, введение магнитных частиц в структуру геля ПАА в механическом плане эквивалентно увеличению степени сшивки полимерной сетки.

Заметим, что исключение из монотонного ряда изменений составляет гель с максимальной концентрацией МЧ (17,86%). Из данных таблицы 1 видно снижение как величины модуля упругости, так и модуля потерь для ФГ с максимальным содержанием магнитных частиц (17,86%).

Такой немонотонный характер зависимости G' и G'' от содержания МЧ в геле может быть обусловлен агрегированием МЧ в структуре феррогеля при увеличении степени наполнения. Появление крупных неупорядоченных агрегатов МЧ приводит к неравномерному распределению нагрузки при деформации сжатия, тем самым снижая общее напряжение.

Далее методом ДМА была исследована зависимость модуля накопления и модуля потерь от частоты деформации. Анализ величины модуля накопления как функции частоты деформации дает возможность судить о гетерогенности структуры полимерного материала. Исследованные гели имели среднюю степень сшивки 1:100, но, поскольку молекулы сшивателя связываются с мономерами акриламида случайным образом, в материале присутствуют области, в которых степень сшивки отличается от средней в ту или другую сторону. Очевидно, они характеризуются различными релаксационными свойствами.

Установлена частотная зависимость модуля накопления для ФГ с разным содержанием МЧ. Для всех типов гелей значение G' при 10 Гц всегда выше, чем при 0,05 Гц. Характер частотной зависимости модуля упругости гелей с разным содержанием МЧ, однако, отличается. Для базового ПАА геля и гелей с минимальным количеством включенных частиц (0,07% и 0,72%) было обнаружено небольшое монотонное повышение значений G' во всем диапазоне заданных частот деформации. В гелях со значительным содержанием частиц феррита стронция наблюдается выраженное плато при увеличении частоты вплоть до $f = 1$ Гц. При дальнейшем увеличении частоты деформации, значения модуля накопления также возрастают. Анализ величины изменения G' показал, что для базового геля прирост составлял 18%, а для геля с 11,01% МЧ лишь 7%, т. е. выраженность частотной зависимости для феррогелей существенно ниже.

Анализ частотных зависимостей в ПАА гелях с разной степенью сшивки показал аналогичный результат. Так, возрастание модуля упругости у редко сшитого геля (1:200) составляло 22%, а у плотно сшитого (1:50) – 5%.

Отличающийся ход частотной зависимости модуля упругости говорит о разной степени гетерогенности полимерной сетки. Можно полагать, что уплотненная сетка ФГ на низких частотах ведет себя как более изотропный по релаксационным свойствам материал. Именно поэтому для сравнительного анализа влияния содержания МЧ на вязкоупругие свойства мы ограничились самой низкой частотой деформации 0,05 Гц, предполагая окончание релаксационных процессов для подавляющего большинства участков полимерной сетки. По мере повышения частоты деформации выявляются участки, не успевающие завершить релаксацию и вносящие неравновесный вклад в повышение модуля упругости всей системы.

Из полученных данных установлено, что зависимость модуля потерь от частоты деформации имеет немонотонный характер. В базовом ПАА геле и ФГ с содержанием частиц 0,72% и 17,86% изменение значений модуля потерь вплоть до 1 Гц столь незначительно, что можно говорить о наличии плато. При дальнейшем повышении частоты наблюдается снижение значений этого параметра. Зависимость $G''(f)$ в ФГ с содержанием МЧ 4,01 ÷ 11,01% носит экстремальный характер, то есть наблюдается рост значений G'' и затем, начиная с частоты 3 Гц, резкий спад. Повышение значений G'' в гелях с МЧ при увеличении частоты деформации свидетельствует о росте сил трения между сегментами полимера. Причем, чем больше концентрация МЧ, тем более выражен рост G'' .

Исходя из того, что по величинам модуля потерь и частоты деформации рассчитывается коэффициент динамической вязкости, мы полагаем возможным сопоставить наши данные с работой других авторов. Установленный нами спад величины модуля потерь во всех образцах после некоторого значения частоты деформации аналогичен неньютоновскому псевдопластическому поведению, показанному для модифицированного ПАА гидрогеля [2].

Таким образом, продемонстрировано влияние содержания частиц феррита стронция на реологические свойства ПАА гелей. Очевидно, что варьируя массовую долю МЧ в композите, можно получать гидрогели с желаемыми механическими свойствами.

Выводы

1. Установлено увеличение значений G' и G'' с повышением концентрации МЧ от 0,00 до 11,01%.
2. Установлено снижение величин механических характеристик для ФГ с содержанием МЧ 17,86%.
3. Показан различный характер временного хода частотной зависимости модуля упругости у ПАА гелей с разным содержанием МЧ.
4. Выявлен немонотонный характер зависимости модуля потерь от частоты деформации, отличающийся для ФГ с разным содержанием МЧ.

Список литературы:

1. Сафронов А.П. Набухание и сжатие феррогелей на основе полиакриламида в магнитном поле / А.П. Сафронов, Т.В. Терзиян, А.С. Истомина, И.В. Бекетов // Высокомолекулярные соединения, А. – 2012. – Т.54. – № 1. – С. 30-38.
2. Ali I. Rheological investigation of the viscoelastic thixotropic behavior of synthesized polyethylene glycol-modified polyacrylamide hydrogels using different accelerators / I. Ali, L.A. Shah // Polymer Bulletin. – 2021. – V.78. – P. 1275-1291.
3. Barbucci R. A novel strategy for engineering hydrogels with ferromagnetic nanoparticles as crosslinkers of the polymer chains. Potential applications as a targeted drug delivery system / R. Barbucci, D. Pasqui, G. Giani et al // Soft Matter. – 2011. – V.7. – P. 5558-5565.
4. Blyakhman F.A. Polyacrylamide ferrogels with embedded maghemite nanoparticles for biomedical engineering / F.A. Blyakhman, A.P. Safronov, A.Y. Zubarev et al // Results in Physics. – 2017. – V.7. – P. 3624-3633.
5. Campbell S. Enhanced Pulsatile Drug Release from Injectable Magnetic Hydrogels with Embedded Thermosensitive Microgels / S. Campbell, D. Maitland, T. Hoare // ACS Macro Lett. – 2015. – 4. – №3. – 312-316.
6. Kurlyandskaya G.V. Functional magnetic ferrogels: From biosensors to regenerative medicine / G.V. Kurlyandskaya, F.A. Blyakhman, E.B. Makarova et al // AIP Advances. – 2020. – V.10. – №12. – 125128.
7. Mikhnevich E.A. Synthesis and study of mechanical properties of polyelectrolyte ferrogels based on strontium ferrite particles. / E.A. Mikhnevich, P.D. Chebotkova, A.P. Safronov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – V.11. – № 4. – P. 855-860.
8. Tang J. Magnetic double-network hydrogels for tissue hyperthermia and drug release / J. Tang, Y. Qiao, Y. Chu et al // J. Mater. Chem. B. – 2019. – 7. – P. 1311-1321.

УДК 620.3

¹Динисламова О.А., ^{1,2}Бугаёва А.Е., ^{1,2}Шкляр Т.Ф., ^{1,2}Соколов С.Ю,
^{1,2}Бляхман Ф.А.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭХОКОНТРАСТНЫМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ В ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ФЕРРОГЕЛЯХ, НАПОЛНЕННЫХ МИКРОЧАСТИЦАМИ ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

¹Отдел биомедицинской физики и инженерии
Уральский Государственный Медицинский Университет
Екатеринбург, Российская федерация

²Институт естественных наук и математики
Уральский Федеральный университет
Екатеринбург, Российская Федерация