

exchange capacity 0.68 mg-equ/g of the sorbent. With respect to its structure, saponite is the two-phase formation with different density of the layer charge in the phases and their segregation on the macro level.

1. Остапенко В.Т., Тарасевич Ю.И., Кулишенко А.Е., Синельник Н.А. // Химия и технол. воды. -1990. -12, № 9. -С. 819—821.
2. Агабальянц Э.Г., Никулина А.В. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. -Киев: Наук. думка, 1984. -Вып. 16. - С.95-99.
3. Христюк В.Т., Тарасевич Ю.И., Дунец Р.В. // Изв. вузов. Пищевая технология. -2001. -№ 2-3. -С. 44—47.
4. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962.

5. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е. // Химия и технол. воды. -2003. -25, № 2. -С. 158—178.
6. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. -М.: Мир, 1965.
7. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 1—12.
8. Suquet H. These de doctorat d'etat es sciences physiques. -Paris, Univ. P. et M. Curie, 1978.
9. Mineralogy and geology of natural zeolites / Ed. by F.A. Mumpton. -Brockport, New York: Intern. Com. natural zeolites, 1993.
10. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов горных пород. -Л.: Недра, 1974.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев  
Правобережная геологическая экспедиция  
Министерства окружающей среды Украины

Поступила 17.06.2010

УДК: 534.8:537.84

Е.Д. Першина, И.В. Алексахин

## МИКРОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ РАСТВОРОВ МАГНЕТИТА

Исследованы магнитные жидкости на основе магнетита, содержащие частицы различного размера. Обнаружена зависимость микроструктуры жидкости от способа получения магнитной фазы. Установлен температурный диапазон агрегативной устойчивости нанодисперсных растворов магнетита. Предложен фотометрический метод расчета количества стабилизатора магнитной фазы для расширения температурного и концентрационного порога коагуляции полученных растворов.

В настоящее время работы, посвященные методам получения ферромагнитных наноматериалов, а также исследованию их структуры и физико-химических свойств, привлекают все большее внимание в областях создания магнитных носителей информации, магнитных жидкостей, систем доставки лекарств и др. [1—3]. Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа — магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), однако большинство физико-химических свойств таких систем определяются свойствами основы, которая отвечает за агрегативную устойчивость и микроструктурные характеристики магнитных коллоидно-дисперсных систем [3, 4].

Для стабилизации дисперсной фазы применяют поверхностно-активные вещества, которые хорошо распределяются на поверхности частиц и имеют химическое сродство к жидкой среде растворителя. Эти добавки предотвращают слипание частиц и формируют микроструктуру жидкости, которая характеризуется реологическими свойствами, связанными с магнитовязкими эффектами [5, 6]. Однако исследования подобных систем в условиях композитной среды на основе двух ограниченно смешивающихся жидкостей, моделирующих лиофильные и лиофобные свойства таких растворов, изучены слабо, хотя именно они определяют диапазон медико-биологического и информационного применения магнитных жидкостей.

© Е.Д. Першина, И.В. Алексахин, 2011

Цель настоящей работы — получение информации о микроструктуре водно-бензольного коллоидно-дисперсного раствора магнетита с добавками поверхностно-активных веществ и определение слоя ПАВ, лимитирующего взаимное притяжение между частицами магнетита, в системе ограниченно смешивающихся жидкостей.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА.** Синтез коллоидно-дисперсных растворов, содержащих стабилизированные частицы магнетита, вели по золь-гель методу, включающему осаждение магнетита из раствора солей двух- и трехвалентного железа избытком водного раствора аммиака. Синтез частиц магнетита происходит непосредственно в водно-органической эмульсии [7].

Определение размеров частиц и структурных характеристик раствора проводили в электронном микроскопе РЭМ-100. Количественную обработку результатов выполняли по полученным ЭМ-снимкам путем установления среднего размера частиц и анализа поверхностных концентраций наблюдаемых частиц. Для количественного анализа подбирали сходные по структуре участки образцов, исследовали не менее трех участков каждого образца. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре HZG-4A (CoK $\alpha$ -излучение). Расшифровку рентгенограмм идентифицировали по набору межплоскостных расстояний по стандартной методике [8].

Дериватографические исследования проводили на приборе системы Паулик-Паулик ОД-102 в воздушной атмосфере в интервале температур 25—1000 °С при скорости нагрева 5 град/мин, скорость протяжки 1 мм/мин, ДТА 1/5, ДТГ 1/15. Плотность измеряли пикнометрическим методом с ошибкой измерений  $\pm 0.5$  кг/м.

Размер частиц определяли оптическим методом с использованием He-Ne лазера в диапазоне длин волн  $\lambda$  500—650 нм. Расчет размера частиц проводили по уравнению (1) для интенсивности света, рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическими частицами, значительно меньшими длины волны падающего света [9]:

$$I_p = I_0 \left[ F \frac{v v^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (1)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $F$  — функция показателей преломления;  $v$  — концентрация частиц в единице объема системы;  $v$  — объем частицы;  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $R$  — расстояние частицы от источника света;  $\theta$  — угол

между направлениями распространения рассеянного и падающего света.

Функция  $F$  определяется соотношением:

$$F = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (2)$$

где  $n_1$  и  $n_0$  — соответственно показатель преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, поэтому можно принять, что закономерности рассеяния света подчиняются уравнению Бугера-Ламберта-Бера:

$$\ln I_0/I_n = 2.3D = \tau l, \quad (3)$$

где  $I_0$  — интенсивность прошедшего света;  $D$  — оптическая плотность;  $\tau$  — мутность системы;  $l$  — толщина слоя системы.

Длина стеклянной кюветы соответствует 10.080 мм. Показатели преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды равны 1.494 и 1.500 соответственно. Оптическая плотность магнитной жидкости равна 4.099. Мутность системы рассчитывали по уравнению:

$$\tau = 2.3D/l = 2.3 \cdot 4.099 / 10.080 = 0.93 \text{ м}^{-1}. \quad (4)$$

В случае отсутствия поглощения света, а также вторичного светорассеяния при  $\theta = 90^\circ$  радиус частиц находится по формулам:

$$r = \left( \frac{3\tau\lambda^4}{\pi c F} \right)^{1/3}; \quad (5)$$

$$r = \left( \frac{3 \cdot 0.93 \cdot (5.7 \cdot 10^{-7})^4}{4 \cdot 3.14 \cdot 0.03} \left( \frac{1.500^2 + 2 \cdot 1.494^2}{1.500^2 - 1.494^2} \right) \right)^{1/3}. \quad (6)$$

Средний радиус частиц магнетита, найденный оптическим методом, равен 45 нм.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** По данным электронной микроскопии (рис. 1) структурные единицы коллоида имели сферическую форму и состояли из фуллереноподобных агрегатов, содержащих оксиды железа Fe $_3$ O $_4$ , полученные в результате контролируемой реакции обмена, и оболочки основы. Оболочка основы фиксируется строго между частицами магнетита, связывая их в цепочки. Такое поведение магнитных материалов возможно в случае реализации взаимодействия частица—частица при толщине оболочки растворителя, соизмеримой с размерами частиц [10], когда концентрация полярной фазы, содержащей ПАВ,

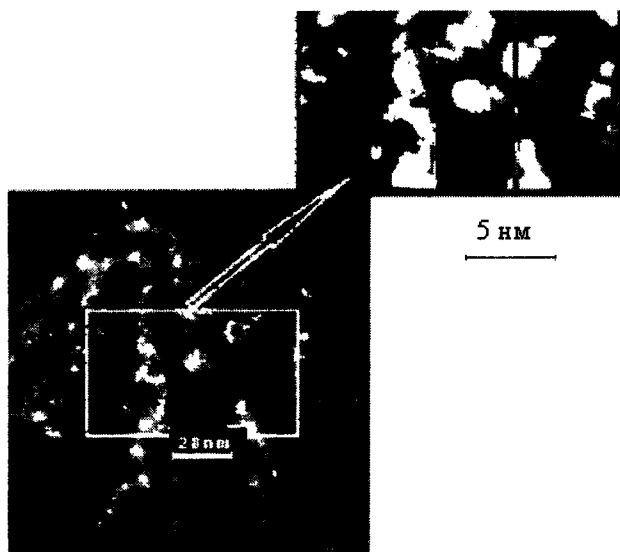


Рис. 1. Микрофотографии коллоидного раствора магнетита.

мала. Средний размер полученных в таких условиях частиц составил от 6 до 75 нм. Распределение частиц по размерам логарифмически нормальное — за счет частичной агломерации магнетита, который является твердой фракцией в полученном образце.

Магнетит и  $\gamma$ -оксид железа очень похожи по структурным характеристикам. Разница заключается в плотности упаковки — у  $\gamma$ -оксида она более плотная, чем у магнетита. Отличие между ними можно обнаружить на рентгенограмме лишь в области  $74\text{--}75^\circ$  угла  $2\theta$ . У  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  межплоскостное расстояние соответствует значению  $74.105^\circ$ , а у  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  —  $74.723^\circ$ . Наличие углов Брэгга в областях  $35^\circ 32'$  и  $57^\circ 10'$  свидетельствует о том, что частицы имеют кубическую структуру [8]. Средний радиус частиц магнетита в магнитной жидкости равен 57 нм, по данным двух независимых измерений, и полученные растворы обладают высокой устойчивостью в присутствии магнитной фазы, намагниченность которой не превышает 10 ед/г. С течением времени происходит окисление двухвалентного железа и магнетит переходит в маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Основные резонансные пики кристаллов магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  выглядят следующим образом:

Пики резонанс	4.85	2.97	2.53	2.10	1.61	1.483
Усл. ед.	6	28	100	32	64	80

Экспериментально определена наибольшая величина коэрцитивной силы (до 1000 Ое), которая

наблюдается при среднем размере частиц 14—19 нм. Величина коэрцитивной силы, размер, геометрическая структура и распределение электронной плотности в молекулах, формирующих оболочку магнетита, являются факторами, которые определяют как характер их взаимодействий с бензолом, так и агрегативные свойства растворов в целом [11].

Наличие агрегатов сложной формы в полученной жидкости связано не только с различием в размерах и составе частиц, но и со структурой границы бензол—вода, при малых концентрациях воды в образце. Температурная зависимость концентрации воды в бензоле приведена ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40
$C_{\text{H}_2\text{O}}, \% \text{ мас.}$	0.163	0.175	0.190	0.206

Для подтверждения наличия остатков связанной воды в ферромагнитной жидкости на органической основе было проведено дериватографическое исследование, которое показало, что основная потеря массы образца (93 % от общей  $Dm$ ) происходит в интервале температур 150—500  $^\circ\text{C}$ , где наблюдаются сильные экзоэффекты с максимумами при температурах около 260, 300 и 400  $^\circ\text{C}$ , соответствующие процессам окисления олеиновой кислоты и продуктов его разложения, протекающим в этом интервале температур. Экзоэффектам предшествует слабый эндоэффект, который связан с испарением остатка воды (до 7 % от общей  $Dm$ ), содержащегося в магнитной жидкости. Слабый экзоэффект наблюдается при 580  $^\circ\text{C}$ , он не сопровождается потерей массы, его можно отнести к фазовому переходу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

При наличии гидрофобной поверхности раздела (бензол—вода) и магнитного поля возрастает вероятность безреагентного сдвига ионогенных групп кластера воды ( $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ), вызванный его деформацией в магнитном поле [12, 13] магнетита ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), образовавшегося вместе с магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в результате процессов окисления, что приводит к более жесткой координации ПАВ у поверхности магнетита. Такие эффекты приводят к появлению структур типа ядро—оболочка, превышающих по своим размерам структурные единицы твердой фазы (рис. 1) [11, 14, 15] и изменяющих реологические свойства и агрегативную устойчивость получаемых растворов в широком температурном диапазоне.

Экспериментально установленные температурные зависимости плотности органической основы и стабилизатора приведены в табл. 1. С ростом кон-

Т а б л и ц а 1

Плотность ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) для магнитной жидкости (МЖ) на органической основе и на основе олеиновой кислоты

T, K	$\rho_{\text{осн}}$	$\rho_{\text{МЖ}}$
300	780.5	1380.5
305	778.4	1375.2
312	772.2	1367.2
320	765.4	1357.4
325	762.5	1351.5
335	757.3	1343.8

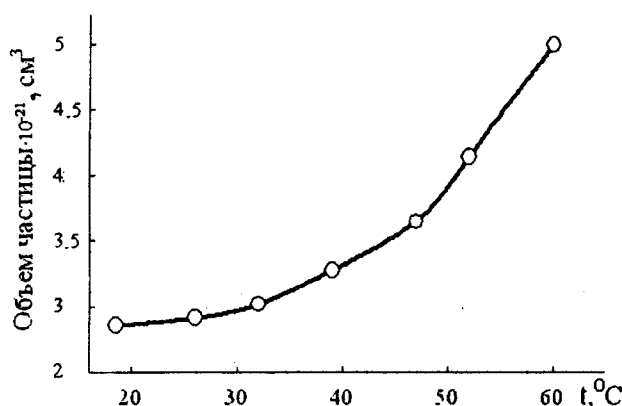


Рис. 2. Изменение размера частиц магнетита в зависимости от температуры.

центрации частиц вязкость коллоида возрастает. Эксперимент показал, что концентрационная зависимость вязкости магнитной жидкости  $\eta(\phi_n)$  в отсутствие магнитного поля хорошо описывается уравнением Вэнда (7):

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{2.5\phi + 2.7\phi^2}{1 - 0.609\phi} \right], \quad (7)$$

где  $\phi$  — объемная концентрация твердой фазы.

При повышении температуры жидкости происходит увеличение размера коллоидных частиц, что связано с ускорением процессов агрегации (рис. 2), который подчиняется правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на 10 К размер частиц увеличивается в 2 раза, что позволяет предположить наличие химической реакции. В присутствии следовых количеств воды возможен гидролиз оксидов железа, что должно приводить к смене поверхностного заряда и снижению порога коагуляции. В соответствии с полученной температурной зависимостью при повышении температуры магнитной жидкости на 20 К следует ожидать потерю агре-

гативной устойчивости, связанную с коагуляцией.

Поэтому для изолирования остатков воды и повышения устойчивости коллоида в широком диапазоне температур количество стабилизатора должно быть таковым, чтобы обеспечивать полное покрытие частиц магнетита и препятствовать агрегации частиц. Однако при избытке стабилизатора наблюдается частичная десорбция ПАВ в объем бензола и расслоение полученной жидкости. При этом использование уравнения Энштейна для расчета необходимого количества олеиновой кислоты не дает удовлетворительных результатов, поскольку объемная доля дисперсной фазы ( $\phi$ ) в этом уравнении не учитывает наличия у частиц поверхностных слоев, связанных с присутствием полярных молекул, в том числе и воды.

Для учета этих явлений предлагается модель, в которой частицы магнетита покрыты мономолекулярным слоем ориентированного полярными молекулами стабилизатора, тогда объем ПАВ в единице объема магнитной жидкости выразится уравнением:

$$\phi = \phi' + \phi'', \quad (8)$$

где  $\phi'$  — объемная доля стабилизатора у поверхности магнетита;  $\phi''$  — объемная доля стабилизатора, растворенного в жидкости-основе.

Объем ПАВ ( $V$ ) для полного покрытия всех сферических частиц количеством  $n$  и радиусом  $R$  в единице объема жидкости:

$$V' = 4\pi R^2 \delta n, \quad (9)$$

где  $\delta$  — толщина адсорбционного слоя.

Объем частицы рассчитывается по уравнению:

$$V = 4\pi R^3 n/3. \quad (10)$$

Соотношение магнетит/ПАВ, представленное в уравнении (11), находится отношением уравнений (9) и (10):

$$\frac{V'}{V} = \frac{4\pi R^2 \delta n}{4\pi R^3 n/3} = \frac{3\delta}{R}. \quad (11)$$

Из расчетов следует, что средний радиус частиц ( $R$ ) составляет 4.5 нм. Длиной адсорбционного слоя, в предположении мономолекулярного слоя, является длина молекулы олеиновой кислоты, которая равна 2 нм [2]. Отсюда объемное отношение:

$$\frac{V'}{V} = \frac{3\delta}{R} = \frac{3 \cdot 2}{4.5} = 1.3. \quad (12)$$

Если учесть присутствие воды, в этих условиях длина мономолекулярного слоя олеиновой кис-

лоты составит 112 нм [16] и в случае выполнения рассчитанного объемного соотношения радиус магнитной фазы в оболочке равен 54 нм, что соответствует среднему значению радиусов экспериментально зафиксированных конгломератов (рис. 1).

Считая предположение о том, что объем коллоида равен алгебраической сумме объемов его составных частей, плотность частицы можем записать в следующем виде:

$$\rho = \rho_s \phi_s + \rho_a(\phi_h + \phi_s) + \rho_f(1 - \phi_h), \quad (13)$$

где  $\rho_s$ ,  $\rho_a$ ,  $\rho_f$  — плотности твердой фазы, ПАВ и основы.

Плотность магнетита (твердой фазы)  $\rho_s$  при  $T=300$  К составила  $5180 \text{ кг/м}^3$ .

Соотношения плотности магнитной жидкости (14) и органической основы (15) в зависимости от температуры с использованием уравнения составили:

$$\rho, \text{ кг/м}^3 = 1389 (\pm 0.99) + 1.55 (\pm 0.26) \cdot \Delta T; \quad (14)$$

$$\rho_f, \text{ кг/м}^3 = 786.43 (\pm 0.98) + 0.87 (\pm 0.43) \cdot \Delta T, \quad (15)$$

$$\Delta T = (T - 273) \text{ К}.$$

Использование полученных соотношений позволило повысить агрегативную устойчивость магнитной жидкости на 3 порядка в температурном диапазоне от 300 до 360 К. Такое поведение магнитной компоненты можно объяснить блокировкой ОН-групп воды карбоксильными группами молекул олеиновой кислоты [16], что препятствует протеканию реакции гидролиза на поверхности магнетита. С другой стороны, происходит стабилизация дисперсной фазы за счет ориентации углеводородных радикалов в бензол и создает пространственные препятствия при коагуляции.

Т а б л и ц а 2

Влияние продолжительности хранения на старение магнитной жидкости при комнатной температуре

$\tau^*$ , год	Средний размер частиц (нм) по данным		
	рентгеноструктурного анализа	электронной микроскопии	оптических измерений
1	57	54	45
3	—	57	53
7	—	79	70

\*  $\tau$  — Время старения жидкости.

Полученные по предложенной методике образцы [7] сохраняют устойчивость в течение длительного времени (более 3—7 лет), средний размер частиц магнетика в первые 3 года хранения жидкости изменяется незначительно (табл. 2).

Содержание фазы в образцах достигает 20—25 % от массы магнитной жидкости, что сопоставимо с содержанием феррофазы в наиболее концентрированных магнитных жидкостях с неводной дисперсионной средой. Из полученных данных о намагниченности насыщения следует, что при длительном хранении (7 лет) намагниченность образцов магнитных жидкостей уменьшается незначительно. Это связано с переходом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , намагниченность которого ниже, чем у магнетита.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, установлено, что наличие агрегатов сложной формы в полученной жидкости связано не только с различием в размерах и составе частиц, но и со структурой границы бензол—ПАВ—вода, при малых концентрациях воды в образце. На основе предложенной модели покрытия магнитной частицы мономолекулярным слоем ориентированного полярными молекулами стабилизатора получено уравнение, позволяющее определять объемные соотношения частиц магнитной фазы и стабилизатора, что дает возможность повысить агрегативную устойчивость таких систем на 3 порядка. Обнаружены эффекты влияния малых количеств воды на агрегативную устойчивость коллоидно-дисперсных растворов на основе бензола.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено магнітні рідини на основі магнетиту, що містять частки різного розміру. Виявлено залежність мікроструктури рідини від способу одержання магнітної фази. Встановлено температурний діапазон агрегативної стійкості колоїдно-дисперсних розчинів магнетиту. Запропоновано фотометричний метод розрахунку кількості стабілізатора магнітної фази для розширення температурного та концентраційного порога коагуляції отриманих розчинів.

**SUMMARY.** Magnetic liquids on the basis of the magnetite, containing particles of various size are investigated. Dependence of a liquid microstructure on a way of synthesis of a magnetic phase is detected. The temperature range of aggregate stability of colloidal — dispersible solutions of magnetite is fixed. The photometric method for the determination of the determination of amount of the stabilizer of a magtic phase for expansion of a temperature and concentration range of coagulation of obtained solutions is offered.

1. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цебере А.О. Магнитные жидкости. -Рига: Зинатне, 1989.
2. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. -М.: Химия, 1989.
3. <http://www.ferrotec.com/technology/ferrofluid/>
4. Cabuil V., Hochart N., Perzynski R., Lutz P.J. // Progress in Colloid and Polymer Science. -2007. -№ 8. -Р. 71—74.
5. Lachance J.W., Sloan E.D., Koh C.A. // Chem. Eng. Sci. -2008. -60. -Р. 3942—3947.
6. Andhariya N., Chudasama B., Patel R. et al. // J. Colloid and Interface Sci. -2008. -323. -Р. 153—157.
7. Пат. 49157 А Україна, МКИ H01F 1/28, 1/44. - Оpubл. 16.09.2002; Бюл. № 9.
8. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. -М.-Л.: Изд-во технико-теорет. лит., 1982.
9. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов. -Л.: Химия, 1988.
10. Толочко Д.В., Ли Ч.-Дж., Чой Д. Ким et al. // Письма в журн. теорет. физики. -2005. -31, вып. 18. -С. 30—36.
11. Mao S.S., Avouris P., Fotakis C. et al. // Appl. Phys. A. Materials Sci. & Proc. -2009. -95. -Р. 1—318.
12. Першина Е.Д., Каздобин К.А. // Химия и технол. воды. -2008. -30, № 6. -С. 627—642.
13. Алексашкин И.В., Бержанский Е.Д., Першина С.Н. и др. // Письма в журн. теорет. физики. -2001. -27, вып. 2. -С. 90—93.
14. Кожевников В.М. // Там же. -2005. - 21. -С. 64—67.
15. Антошина Л.Г. // Физика тв. тела. -2009. -51, вып. 5. -С. 900—903.
16. Фрумкин А.Н. // Успехи физ. наук. -1924. -4, вып. 2. -С. 2—186.

Таврический национальный университет  
им. В.И. Вернадского, Симферополь  
Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 02.11.2010