

Ферромагнитные жидкости на основе ассоциирующих полимеров

Барабанова А.И.

В последнее время возрастает интерес к так называемым «умным» полимерным системам, восприимчивым к воздействию внешних факторов, в частности, магнитного поля. Особый интерес магнитовосприимчивые системы представляют для нефтедобывающей промышленности. В частности, ферромагнитные жидкости на основе ассоциирующих полимеров могут быть использованы для контролируемого образования физических гелей в нужном месте добывающей скважины. В связи с этим создание магнитоуправляемых ферромагнитных жидкостей на основе ассоциирующих полимеров представляется чрезвычайно актуальной задачей. О новых подходах к созданию таких ферромагнитных жидкостей и об их свойствах читатель узнает из данной статьи.

Введение

Ферромагнитные жидкости представляют собой коллоидные дисперсии ферромагнитных или ферримагнитных материалов нанометровых размеров (дисперсная фаза), стабилизированных в жидкости-носителе (вода, органические растворители) (дисперсионная среда) с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ) или полимеров, образующих защитную оболочку вокруг частиц и препятствующую их слипанию (Рис. 1) [1, 2].

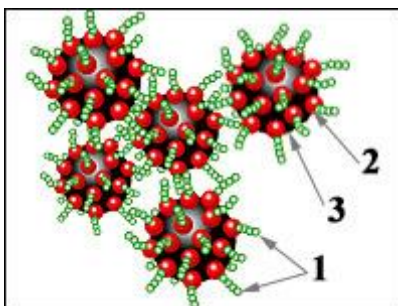


Рисунок 1. 1 – жидкость-носитель, 2 – защитная пленка, 3 – магнитная частица.

В настоящее время уже созданы различные ферромагнитные жидкости, стабилизированные добавлением ПАВ и полимеров, которые используют в качестве уплотнителей и смазок, способных удерживаться на вращающихся поверхностях под действием поля. Однако до сих пор не удалось получить стабильные, не подвергающиеся фазовому расслоению в магнитном поле ферромагнитные жидкости, действие на которые

магнитного поля приводит к резкому увеличению вязкости раствора и, в конечном счёте, к образованию физического геля.

Способы получения ферромагнитных жидкостей на основе ассоциирующих полимеров

Мы разработали два новых способа получения ферромагнитных жидкостей на основе слабо заряженных гидрофобно модифицированных полиакриламидов (ГМ ПАА) - тройных сополимеров акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида [2-5]. Предполагается, что при наложении магнитного поля индуцированный магнитный момент ориентирует частицы параллельно полю, притягивая их и связанные с ними цепи ГМ ПАА друг к другу. Увеличение локальной концентрации полимерных цепей будет способствовать агрегации гидрофобных групп ГМ ПАА друг с другом, приводящей к образованию гидрофобных доменов, связывающих между собой разные полимерные цепи. Это приведет к резкому увеличению вязкости раствора и, в конечном счёте, к образованию физического геля. До сих пор не удавалось получить гель из ГМ ПАА, содержащий наночастицы, под действием магнитного поля и в условиях, когда концентрация ГМ ПАА ниже концентрации перекрывания полимерных цепей. Выбор ГМ ПАА полимеров для приготовления ферромагнитных жидкостей также обусловлен тем, что н-додецильные группировки в составе ГМ ПАА обеспечивают стерическую, а заряженные звенья акрилата натрия - электрическую стабилизацию магнитных частиц.

Первый способ заключается в ультразвуковом (УЗ) диспергировании магнитного наполнителя в полуразбавленных водных растворах полимеров.

Согласно второму способу ферромагнитные жидкости образуются при добавлении в воду магнитовосприимчивых полимеров, полученных *in situ* мицеллярной сополимеризацией акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида в присутствии частиц магнитного наполнителя (магнетита, маггемита или феррита кобальта). Пришивка магнитных частиц будет происходить в результате взаимодействия ионов железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) на поверхности наночастиц с отрицательно заряженными карбоксильными группами акрилата натрия в процессе синтеза ГМ ПАА. Структура ГМ ПАА и схематическое изображение магнитной частицы, покрытой оболочкой из ГМ ПАА, показаны на Рис. 2.

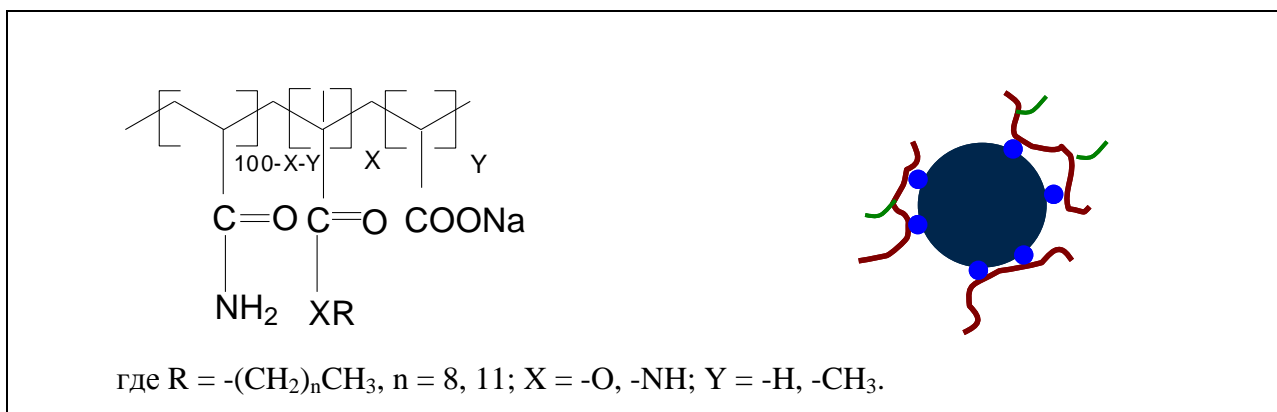


Рисунок 2. Структура ГМ ПАА и схематическое изображение магнитной частицы, покрытой оболочкой из ГМ ПАА.

Рассмотрим более подробно первый и второй способы получения ферромагнитных жидкостей.

Первый способ. Получение ферромагнитных жидкостей методом УЗ диспергирования

В качестве магнитного наполнителя для приготовления ферромагнитных жидкостей использовали частицы Fe₃O₄, игольчатые частицы γ-Fe₂O₃ и сферические частицы Fe (Рис. 3).

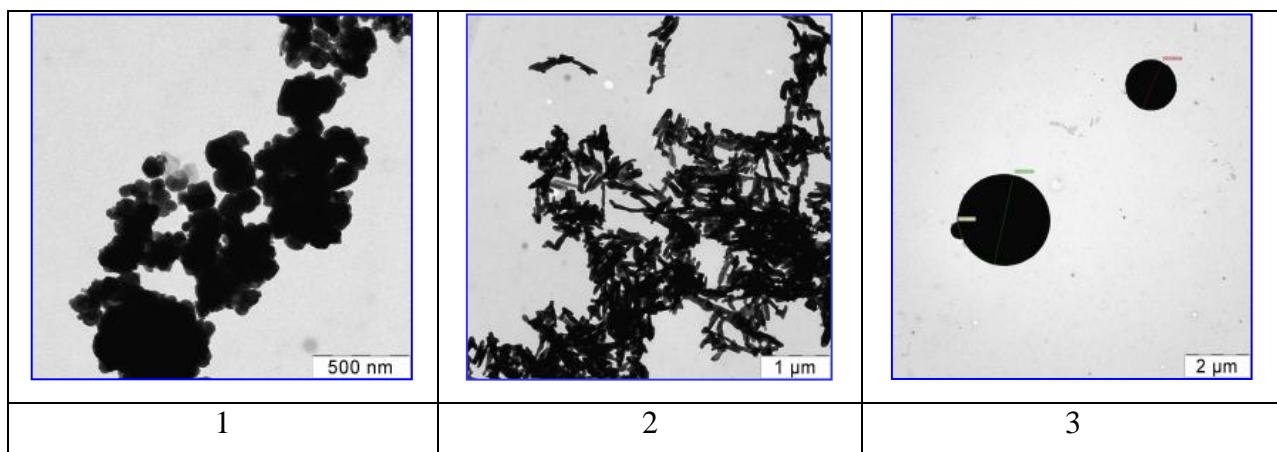


Рисунок 3. ПЭМ-изображения наночастиц магнетита (МЧ 1) - 1; маггемита (МЧ 4) - 2; и карбонильного железа (МЧ 5) -3.

Согласно первому способу рассчитанное количество порошка магнитного наполнителя при механическом перемешивании вводили в полуразбавленные водные растворы ГМ ПАА, и подвергали воздействию УЗ с частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Содержание частиц магнитного наполнителя составляло 0.5–5.0 об. %.

Первый способ позволяет получить кинетически стабильные суспензии, сохраняющие текучесть при довольно высоком (1 об.%) содержании наполнителя. Недостатком первого способа является уменьшение молекулярной массы полимеров под действием УЗ, изменяющее реологические свойства растворов полимеров и ухудшающее агрегативную устойчивость ферромагнитных жидкостей (Рис. 4).

Под влиянием УЗ изменяется реологическое поведение полуразбавленного водного раствора полимера 1.0ДДАА-10АН (Рис. 4). Как следует из частотных зависимостей упругой и вязкой составляющих комплексного модуля упругости, приведенных на Рис. 4, полуразбавленный раствор полимера 1.0ДДАА-10АН до УЗ-обработки представляет собой физический гель, для которого в широком диапазоне частот упругая составляющая комплексного модуля упругости G' превышает вязкую составляющую G'' . После воздействия УЗ происходит качественное изменение частотных характеристик полимера (Рис. 4, кривые 1' и 2'). Видно, что характерные значения G' и G'' уменьшаются на 2 порядка, и характер кривых изменяется. Значения G'' оказываются больше значений G' в области малых частот ($f < 0.2$ Гц). В области больших частот ($f > 0.2$ Гц) во всём диапазоне частот. Полученные частотные зависимости характерны для вязкой жидкости, и указывают на разрушение физического геля, очевидно, вследствие уменьшения длины полимерных цепей.

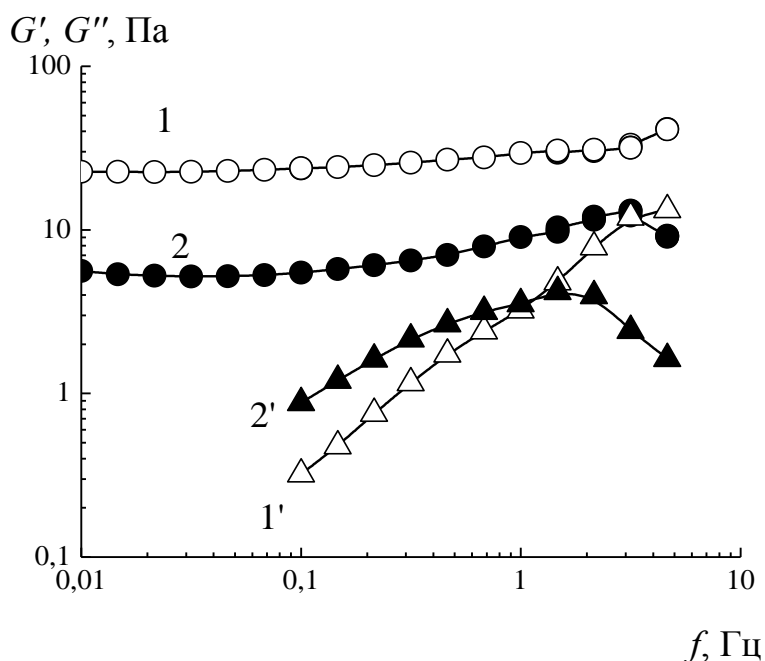


Рисунок 4. Зависимость упругой G' (1,1') и вязкой G'' (2,2') составляющих комплексного модуля упругости от частоты f приложенного напряжения для

полуразбавленного раствора полимера 1.0ДДАА-10АН (образец 40) до УЗ-обработки (1, 2) и после (1', 2'). [1.0ДДАА-10АН] = 0.154 мас. %

Таким образом, уменьшение молекулярной массы полимеров под действием УЗ ухудшает реологические свойства ферромагнитных жидкостей.

Второй способ. Получение ферромагнитных жидкостей in situ мицеллярной сополимеризацией в присутствии магнитных частиц

Диспергирование частиц в полимерной матрице в соответствии со вторым способом происходит в процессе синтеза сополимеров, самопроизвольно и без УЗ воздействия.

Водорастворимые магнитовосприимчивые гидрофобно модифицированные полиакриламиды, содержащие частицы коммерческих оксидов железа – Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, получают путем *in situ* мицеллярной сополимеризации акриламида с акрилатом натрия (АН) и N-додецилакриламидом (ДДАА) в присутствии частиц магнитного наполнителя - коммерческих оксидов железа, Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, субмикронного размера в водной среде. Схема получения магнитовосприимчивых ГМ ПАА показана на Рис. 5.

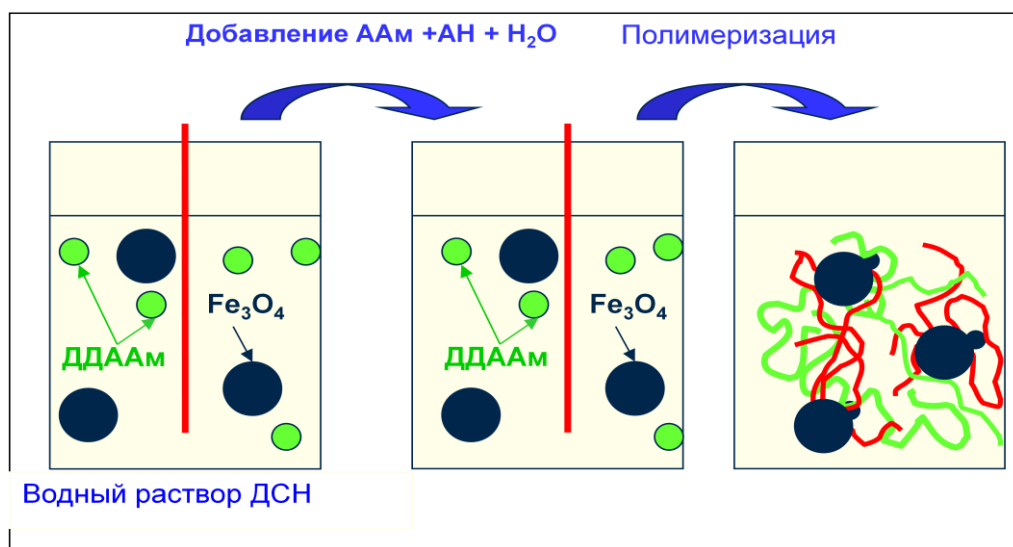


Рисунок 5. Схема получения магнитовосприимчивых ГМ ПАА мицеллярной полимеризацией.

Полимеризация происходит как в растворе, так и на поверхности частиц магнитного наполнителя и приводит к получению полимеров, внутри которых диспергированы частицы магнитного наполнителя, покрытые полимерной защитной оболочкой. Полимерная защитная оболочка препятствует деструкции частиц магнитного наполнителя и обеспечивает их агрегативную и седиментационную устойчивость в водной среде.

Сравнение устойчивости ферромагнитных жидкостей

Ферромагнитные жидкости, полученные вторым способом, в отличие от ферромагнитных жидкостей, полученных первым способом, сохраняют устойчивость под действием центробежных сил и магнитного поля.

В центробежном поле ферромагнитные жидкости, полученные методом УЗ диспергирования (образцы 2 и 4), теряют устойчивость. Образцы *in situ* ферромагнитных жидкостей (1 и 3) не подвергаются фазовому разделению (Рис. 6).

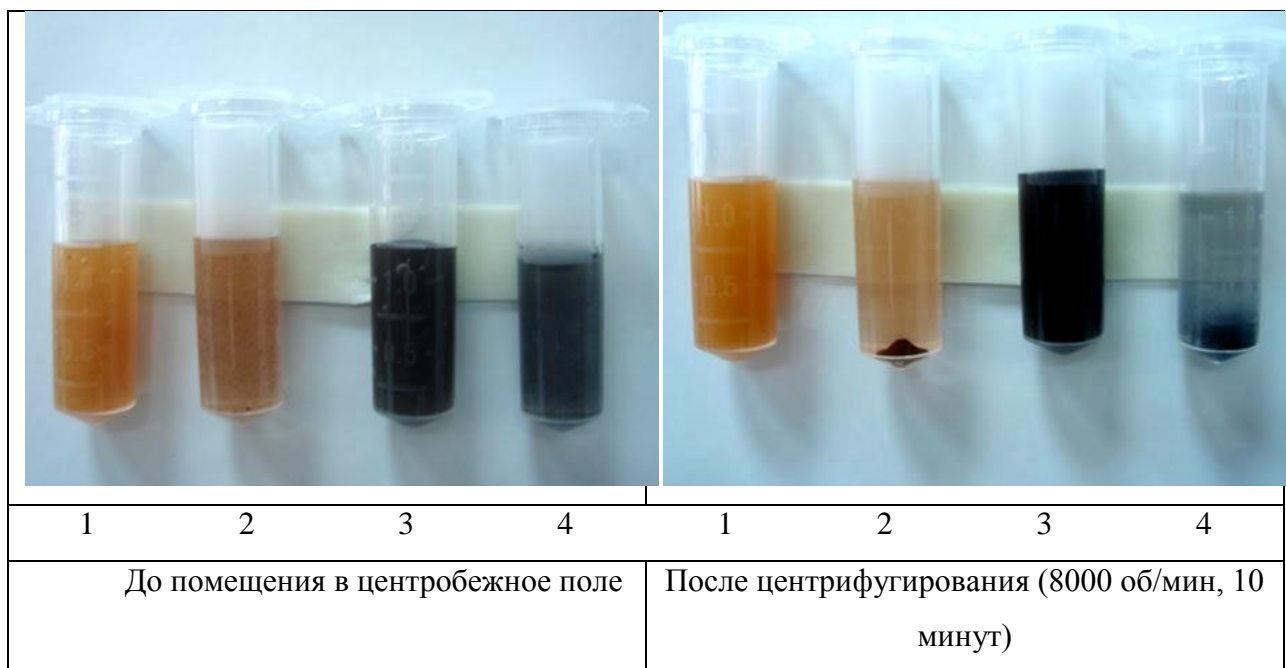


Рисунок 6. Сравнение устойчивости ферромагнитных жидкостей, полученных первым способом (образцы 2 и 4) и вторым способом (образцы 2 и 3) до помещения в центробежное поле и после центрифугирования при скорости 8000 об/мин в течение 10 мин.

Такая же ситуация наблюдается и при действии на ферромагнитные жидкости магнитного поля. В магнитном поле с напряженностью 7,4 кЭ для ферромагнитных жидкостей, полученных УЗ диспергированием, наблюдается сепарация частиц (Рис. 7).

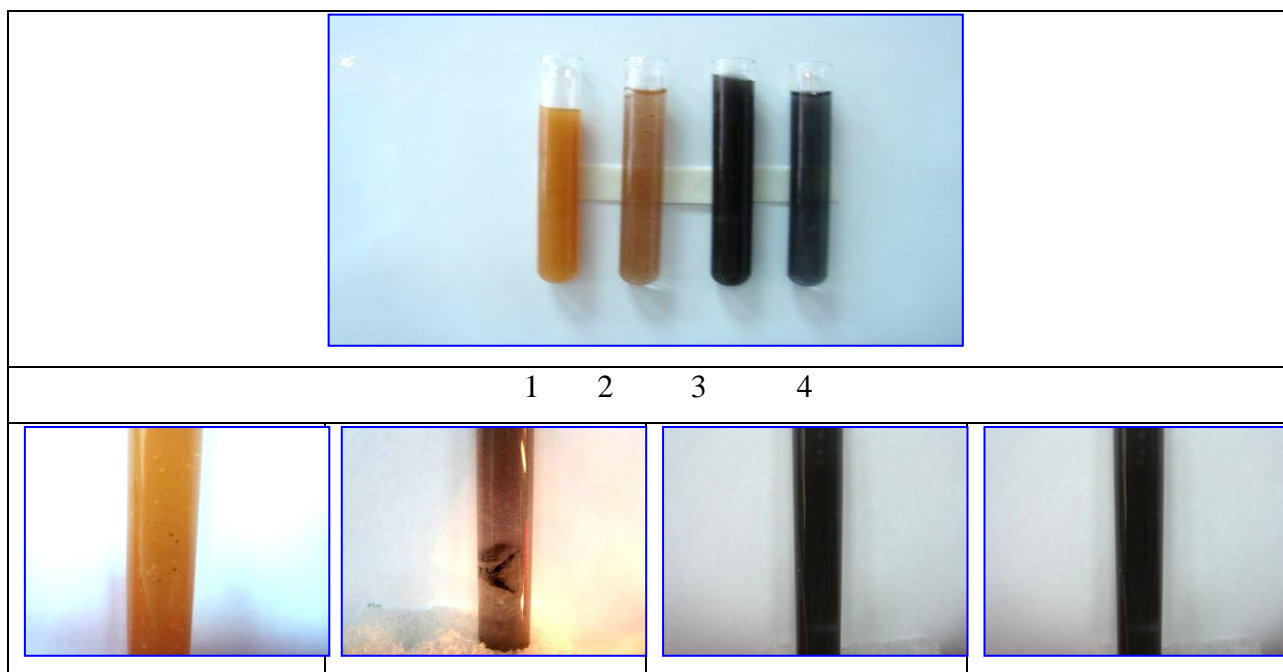


Рисунок 7. Сравнение устойчивости ферромагнитных жидкостей, полученных первым способом (образцы 2 и 4) и вторым способом (образцы 2 и 3) до и после помещения на 10 мин в магнитное поле с интенсивностью 7.4 кЭ .

Значительно большую агрегативную устойчивость *in situ* ферромагнитных жидкостей можно объяснить формированием в процессе синтеза на поверхности МЧ полимерной оболочки, препятствующей коагуляции частиц и тем самым способствующей их более равномерному распределению в полимерной матрице.

Реологические свойства ферромагнитных жидкостей, полученных первым способом

Под действием однородного магнитного поля характер частотных зависимостей компонент комплексного динамического модуля изменяется очень сильно. Из Рис. 8 видно, что в отсутствие магнитного поля дисперсия ведет себя как вязкоупругая жидкость, $G'' > G'$ в широком диапазоне частот. В области малых частот $G'' \sim \omega$ и $G' \sim \omega^2$, то есть система хорошо описывается моделью Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации. В магнитном поле дисперсия ведет себя как гель при всех значениях ω , то есть $G'' < G'$, и модуль накопления увеличивается на 7 и 3 порядков величины в диапазоне малых и средних частот, соответственно. Таким образом, под влиянием магнитного поля жидкость переходит в гель.

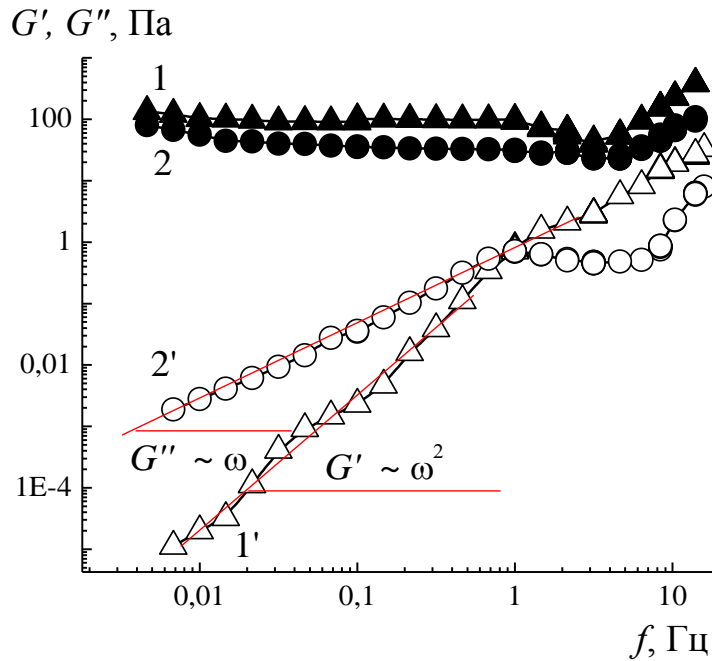


Рисунок 8. Зависимость упругой G' (1, 1') и вязкой G'' (2, 2') составляющих комплексного модуля упругости от частоты f приложенного напряжения для водного раствора (1С*) полимера 1.0ДДАА-10АН, содержащего 1 об. % магнетита МЧ2 в отсутствие поля (1', 2') и в однородном магнитном поле (1, 2).

Взаимодействие между магнитными частицами под влиянием поля приводит к появлению цепочечных агрегатов в дисперсии. Эти агрегаты формируют систему цепей, параллельную направлению напряженности магнитного поля. Таким образом, структурирование дисперсии приводит к появлению напряжения сдвига. Дисперсия практически не течет вплоть до напряжения 6 Па. При значениях напряжений сдвига выше этой критической величины наблюдается некоторое лавинообразное падение вязкости. Вязкость уменьшается на несколько порядков величины в очень низком диапазоне напряжения сдвига, который соответствует точке разрыва сетки из цепей частиц магнетита, ориентированных вдоль линий поля в объеме материала. Каждый цепочечный агрегат похож на стержень с некоторым магнитным моментом, ориентированным вдоль оси стержня. Этот факт подтверждается отсутствием области максимальной Ньютоновской вязкости. Дисперсия не может течь до тех пор, пока не разрушится каркас из магнетита.

Таким образом, под действием однородного магнитного поля жидкости с низкой вязкостью на основе полимера 1.0ДДАА-10АН при концентрации полимера 1С* и 1 об.% магнетита МЧ1 и МЧ2 демонстрируют гелеподобные свойства. После прекращения

действия магнитного поля реологические характеристики дисперсий возвращаются к своим начальным значениям (наблюдаемым до воздействия магнитного поля)

Реологические свойства ферромагнитных жидкостей, полученных вторым способом

Ферромагнитные жидкости, полученные вторым способом растворением магнитовосприимчивых ГМ ПАА в воде, также под действием магнитного поля демонстрируют гелеподобное поведение, однако, переход в физический гель происходит при много меньшей концентрации частиц магнитного наполнителя ($[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.007$ вес. %), чем для ферромагнитных жидкостей, полученных первым способом (Рис. 9). Величина G'' становится выше, чем G' в отсутствие магнитного поля. Под действием магнитного поля G' становится выше G'' .

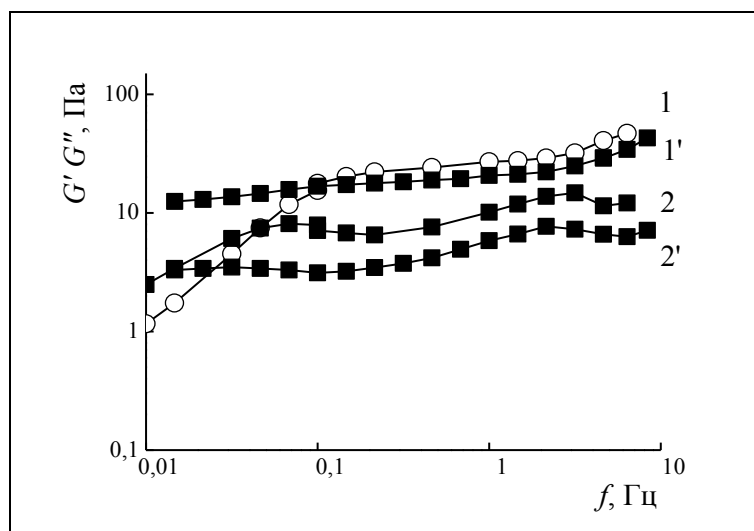


Рисунок 9. Частотные зависимости G' (1,1') и G'' (2,2') водных суспензий магнитовосприимчивых ГМ ПАА (1С*) в отсутствие (1,2) и в присутствии (1',2') магнитного поля.

Следует заметить, что при фиксированной концентрации частиц магнитного наполнителя $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.007$ вес. % модуль накопления и модуль потерь ферромагнитной жидкости, полученной вторым способом, выше чем соответствующие величины для ферромагнитной жидкости, полученной первым способом (Рис. 10).

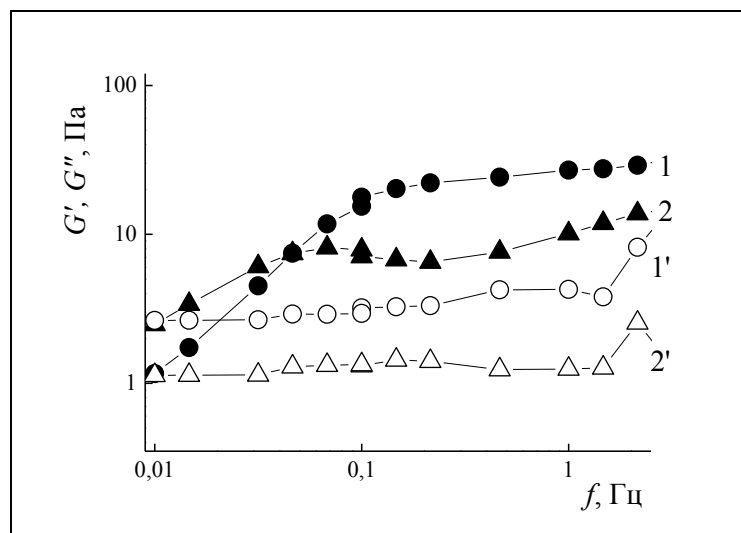


Рисунок 10. Частотные зависимости G' (1,1') и G'' (2,2') ферромагнитных жидкостей, полученных первым (1',2') и вторым способом (1,2) при концентрации ГМ ПАА равной 1С*).

Наблюдаемое поведение может быть обусловлено следующими причинами. Первой причиной может быть уменьшение ϵ молекулярного веса ГМ ПАА под действием УЗ и, как следствие, формированием более слабого физического геля. Вторая причина – более равномерное распределение магнитных частиц в ферромагнитных жидкостях, приготовленных вторым способом.

Таким образом, второй способ получения ферромагнитных жидкостей имеет ряд преимуществ по сравнению с первым способом. Во-первых, ферромагнитные жидкости, полученные вторым способом, сохраняют агрегативную устойчивость в магнитном поле с интенсивностью 7,4 кЭ, т.е. в условиях, при которых ферромагнитные жидкости, полученные вторым способом, расслаиваются. Во-вторых, ферромагнитные жидкости, полученные вторым способом, способны к обратимому переходу в физические гели под действием магнитного поля при существенно меньшей концентрации магнитного наполнителя.

В заключение нужно сказать, полимерные системы, в том числе и полимерные гели, постоянно совершенствуются учеными. Как оказалось, их свойствами можно легко управлять, используя простой прием - введение частиц магнитного наполнителя.

Литература.

1. Т. Albrecht, С. Bührer et al. (1997), "«First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal (abstract)»", Applied Physics A Materials

Science & Processing (Applied Physics A: Materials Science & Processing) . — Т. 65: 215

2. Philippova O.E., Barabanova A.I., Molchanov V.S., Khokhlov A.R. Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications // *Eur. Polym. J.*, **2011**, v.47, №4, pp.542-559.
3. Barabanova A.I., Shibaev A.V., Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R. Preparation of Magnetic Fluids Based on Associated Polymers // *Adv. Mater. Res.* **2013**, v.650, pp 314-319.
4. Barabanova A.I., Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R. Magnetorheological Fluids Based on Associating Polymers // *Macromol. Symp.*, **2013**, v.XXX215, №X1, pp.XXX.
5. Барабанова А.И., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. Способ получения магнитовосприимчивых водорастворимых гидрофобно модифицированных полиакриламида и магнитной жидкости на их основе. Подана заявка на патент.