

# «ФЕРРОРМАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА»

Научно-образовательный курс/материал

Барabanова А.И.

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт элементоорганических  
соединений имени А.Н. Несмеянова Российской  
академии наук (ИНЭОС РАН)

[barabanova@polly.phys.msu.ru](mailto:barabanova@polly.phys.msu.ru)

# Цель научно-образовательного курса/материала

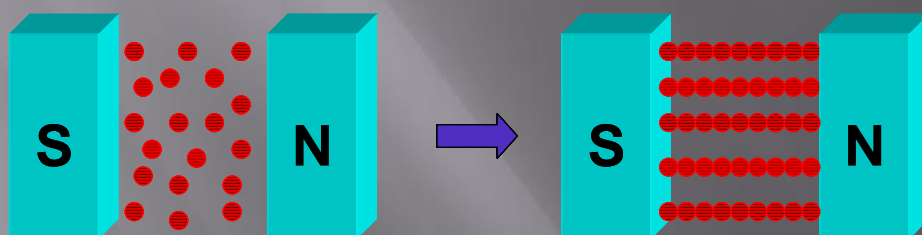
Целью данного курса является ознакомление с основными принципами и особенностями получения ферромагнитных жидкостей на основе ассоциирующих полимеров и исследования их свойств.

# Задача научно-образовательного курса/материала

Задача данного курса состоит в подготовке слушателей к практическим занятиям по получению и изучению свойств ферромагнитных жидкостей.

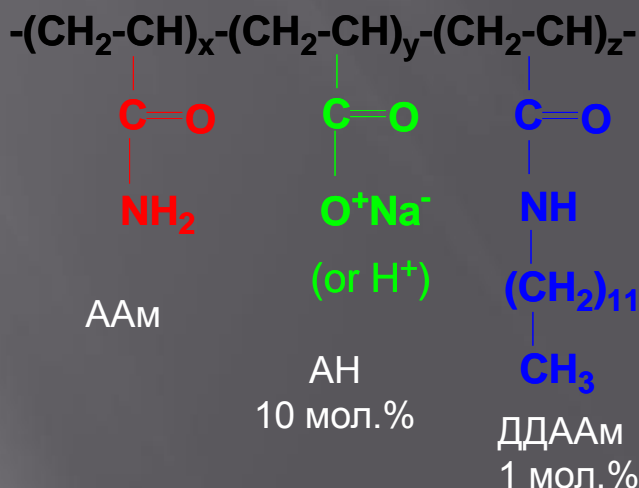
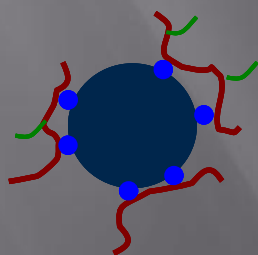
# Способы получения ферромагнитных жидкостей

В последнее время актуальной является задача получения жидкостей, изменяющих свои реологические свойства под влиянием внешнего магнитного поля. Такие ферромагнитные жидкости могут быть получены введением частиц магнитного наполнителя в растворы ассоциирующих полимеров, которые за счет ориентации магнитных моментов частиц в направлении действия поля образуют физические гели.



Мы разработали два способа получения ферромагнитных на основе сополимеров акриламида, акрилата натрия и N-додецилакриламида. Первый способ заключается в ультразвуковом (УЗ) диспергировании магнитного наполнителя в полуразбавленных водных растворах полимеров. Согласно второму способу ферромагнитные жидкости образуются при добавлении в воду композитов, полученных in situ мицеллярной сополимеризацией в присутствии магнитных микрочастиц.

Мицеллярная сополимеризация

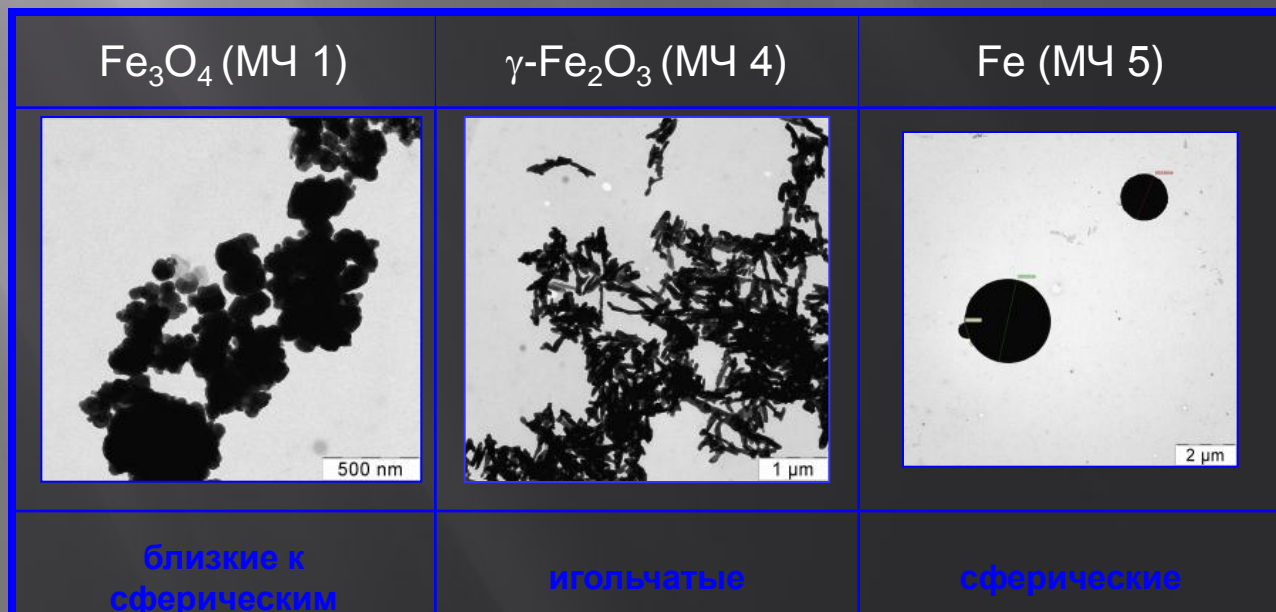


# Магнитный наполнитель

В качестве магнитного наполнителя использовали частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  разного размера, игольчатые частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и сферические частицы Fe.

Магнитные частицы	Химическая формула	Производитель	Размер частиц, мкм
МЧ1	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	ГНИХТЕОС	$\varnothing$ 0,23
МЧ2	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	FerroLabs	$\varnothing$ 3-5
МЧ3	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Aldrich	$\varnothing$ 0,31
МЧ4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГНИХТЕОС	$\varnothing$ 0,4 L 0,8
МЧ5	Fe	ГНИХТЕОС	0,5-3,0

Морфологию магнитных частиц исследовали методом динамического рассеяния света («PhotoCor Complex», Россия) и просвечивающей электронной спектроскопии (LEO912 AB OMEGA, Германия)



# Магнитный наполнитель

Магнитные свойства порошков Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследовали с помощью магнетометра ВН-9000 в переменном магнитном поле с напряженностью 2 кЭ при комнатной температуре.

Магнитный наполнитель	Намагниченность насыщения, етл/г	Остаточная намагниченность, етл/г	Магнитная восприимчивость	Коэрцитивная сила, Ое
МЧ1	64	18		131
МЧ2	120	1,4	4,7	12
МЧ3	100	19,7		95
МЧ4	80	40	9,8	320
МЧ5	137	1,5	5,6	13

- *Магнитные частицы 1-5 обладают хорошими магнитными свойствами, в частности, высокими значениями намагниченности насыщения;*
- *Намагниченность насыщения и коэрцитивная сила достигают особенно больших значений в порошке γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, МЧ4.*



# Способ I - УЗ диспергирование

*Условия приготовления МЖ методом УЗ\* диспергирования*

	[МЧ], об. %	[1,0-С12/10 SA]**, вес. %	Агрегативная устойчивость дисперсии
МЧ1	0,1 - 1	0,154	Нет разделения фаз
МЧ2	0,1 - 1	0,154	Нет разделения фаз
МЧ3	0,1 - 1	0,08-0,154	Нет разделения фаз
МЧ4	0,1 - 1	0,154	Быстрое фазовое разделение

\*УЗ-баня USB-103 с рабочей частотой 22кГц и мощностью 400 Вт;

\*\* Сополимер с соотношением сомономеров в исходной реакционной смеси ДДААм:АН:ААМ = 1,0:89,0:10,0 мол.%; Mw = 1.57x10<sup>6</sup>Da, Mw/ Mn = 5.8

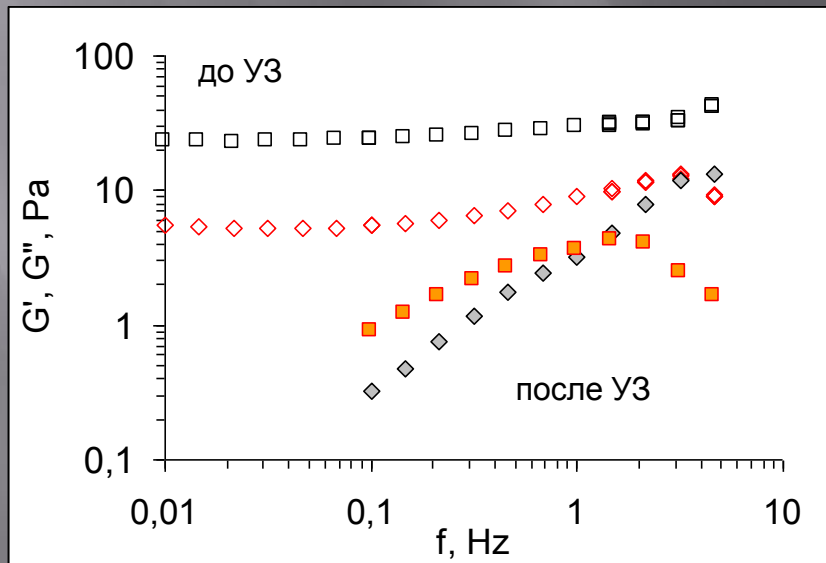
*•УЗ диспергирование МЧ 1-3 в полуразбавленных водных растворах 1,0-С12/10 SA обеспечивает получение кинетически стабильных дисперсий.*

# Влияние ультразвука на полимер

Влияние УЗ обработки на молекулярные характеристики водных растворов сополимеров 1,5-C12/10SA

Образец	До УЗ		После УЗ		Уменьшение $M_w$ , %
	$M_w \cdot 10^{-6}$ , Da	$M_w/M_n$	$M_w \cdot 10^{-6}$ , Da	$M_w/M_n$	
35	1,43	2,3	1,04	3,0	27
37	1,92	2,9	1,52	3,0	30

Влияние УЗ на реологическое поведение полуразбавленного водного раствора 1-C12/10SA полимера до и после УЗ воздействия



- УЗ обработка приводит к уменьшению молекулярного веса полимеров;
- Физические гели необратимо переходят в жидкости после обработки УЗ.



# *In situ* мицеллярная сополимеризация

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

## Условия полимеризации:

[ААм :ДДААм :АН ] = 3,8 вес. %

pH 9,5

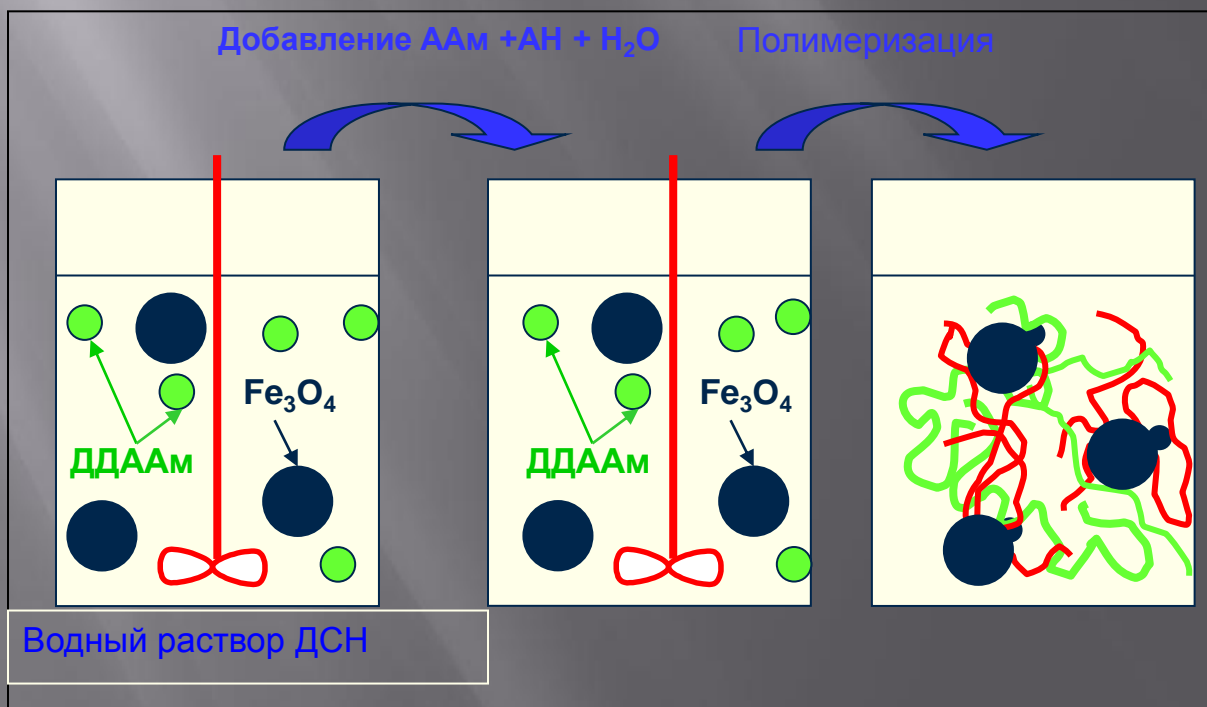
[додецил сульфат натрия] = 3,0 вес. % (к воде)

[персульфат аммония] =  $4,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л

[МЧ] = 22 и 58 вес. % (к полимеру)

T = 56°C

## Схема in-situ мицеллярной сополимеризации в присутствии МЧ



# *In situ* мицеллярная сополимеризация

*In situ* мицеллярная сополимеризация в присутствии  $Fe_3O_4$  (МЧЗ)

Условия сополимеризации			Свойства сополимеров		
МЧ	[МЧ], (вес.% к полимеру)	Время (ч)/ Выход (%)	$M_w \times 10^{-6}$ (Da)	$M_w/M_n$	% связанного полимера
	0	2,25 / 91,8	1,91	4,19	
	0	2 / 94,3	1,75	4,25	
МЧЗ $Fe_3O_4$	22	3,25 / 80,0	2,00	4,7	11
МЧЗ $Fe_3O_4$	22**	3,25 / 84,0	1,98	4,9	9
МЧЗ $Fe_3O_4$	58**	4,25 / 88,7	1,98	7,4	30
МЧ4 $\gamma - Fe_2O_3$	22**	3,25 / 100	1,54	2,03	18

\*Растворитель: вода-ацетонитрил (7-1); центрифугирование в течение 10 мин при 8000 об/мин

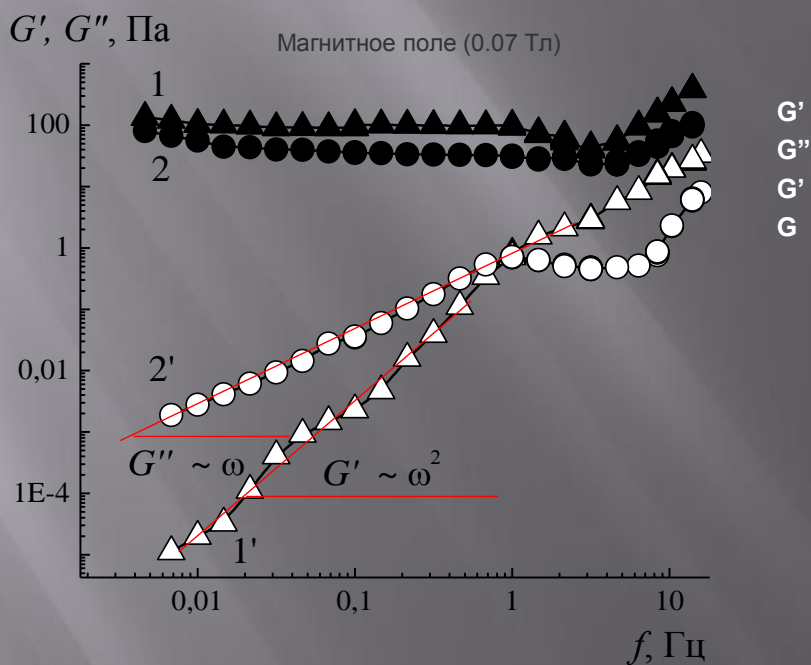
\*\* МЧ стабилизированы ДСН (30%)

•С ростом концентрации МЧ в исходной реакционной смеси уменьшается выход полимера, а его молекулярные характеристики изменяются незначительно;

•Изучение сепарации частиц из коллоидного раствора МЖ в смеси вода-ацетонитрил в центробежном поле показало, что на поверхности МЧ остается около 10 % связанного полимера.

# Реологические свойства МЖ, полученных под действием УЗ

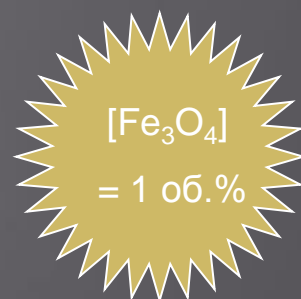
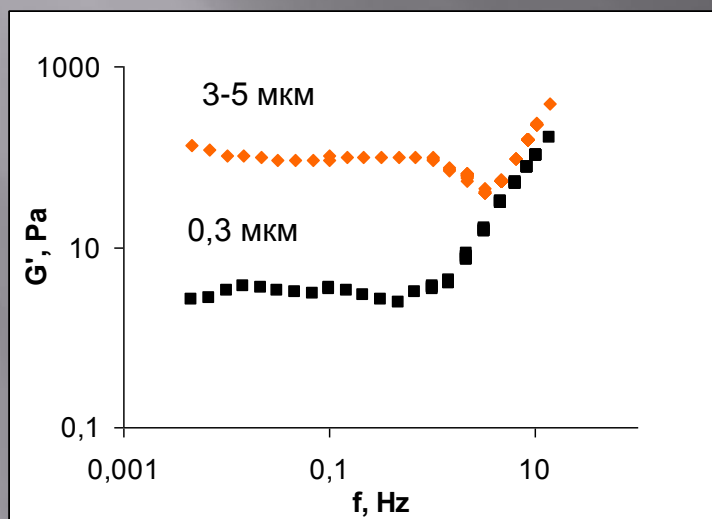
В отсутствие магнитного поля система себя как жидкость (модуль потерь  $G''$  выше модуля накопления  $G'$ ). Под действием магнитного поля изменяется характер реологического поведения системы:  $G' > G''$ , обе компоненты комплексного динамического модуля увеличиваются, на частотной зависимости  $G'$  появляется плато, указывающее на гелеобразное поведение системы.



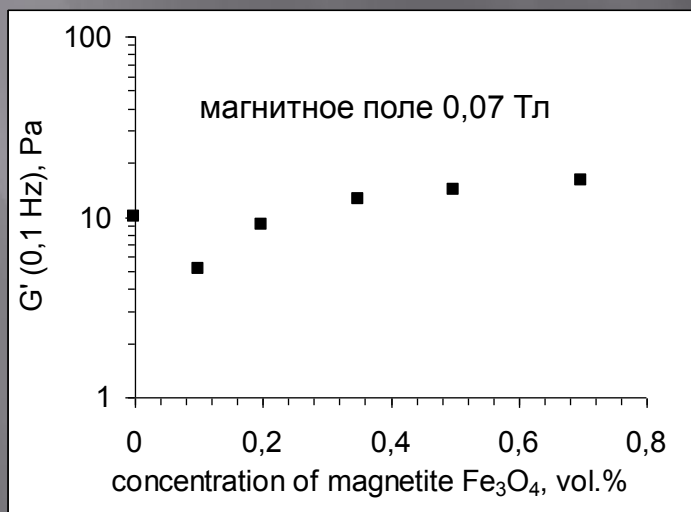
В постоянном магнитном поле с напряженностью 0,07 Тл жидкости, содержащие 0,1-0,5 об.% частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (МЧ2), обратимо переходят в гели.

# Влияние размера МЧ на реологическое поведение

Увеличение  $G'$  в магнитном поле зависит от размера МЧ: чем больше размер МЧ, тем выше  $G'$ .



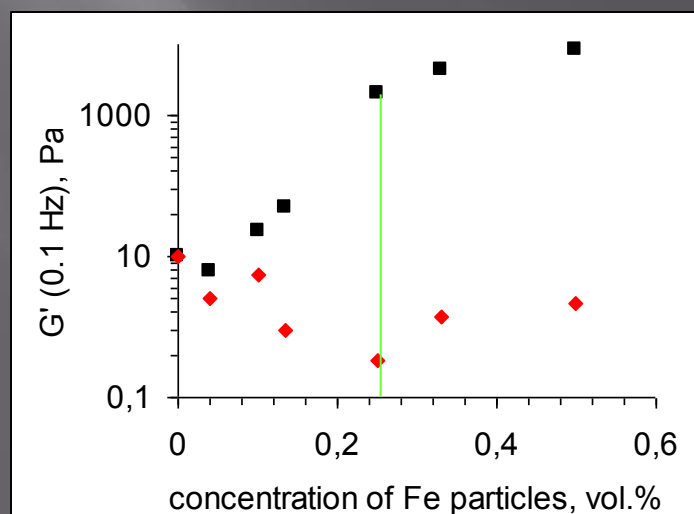
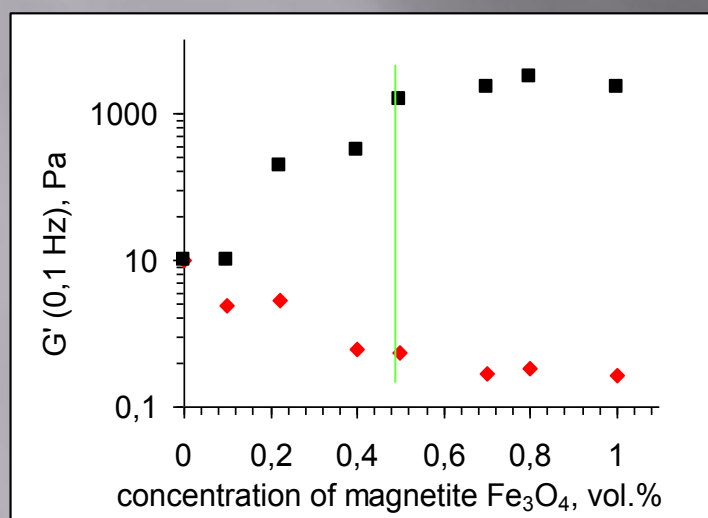
МЖ, полученные введением в полуразбавленный раствор 1-C12/10SA малых частиц (0,3 мкм) при их концентрации до 0,7 об.%, не переходят в гелеподобное состояние в магнитном поле.



Формирования геля под действием магнитного поля 0,07 Тл происходит при введении в раствор 1-C12/10SA магнитных частиц с размером не менее 1 мкм.

# Влияние концентрации МЧ

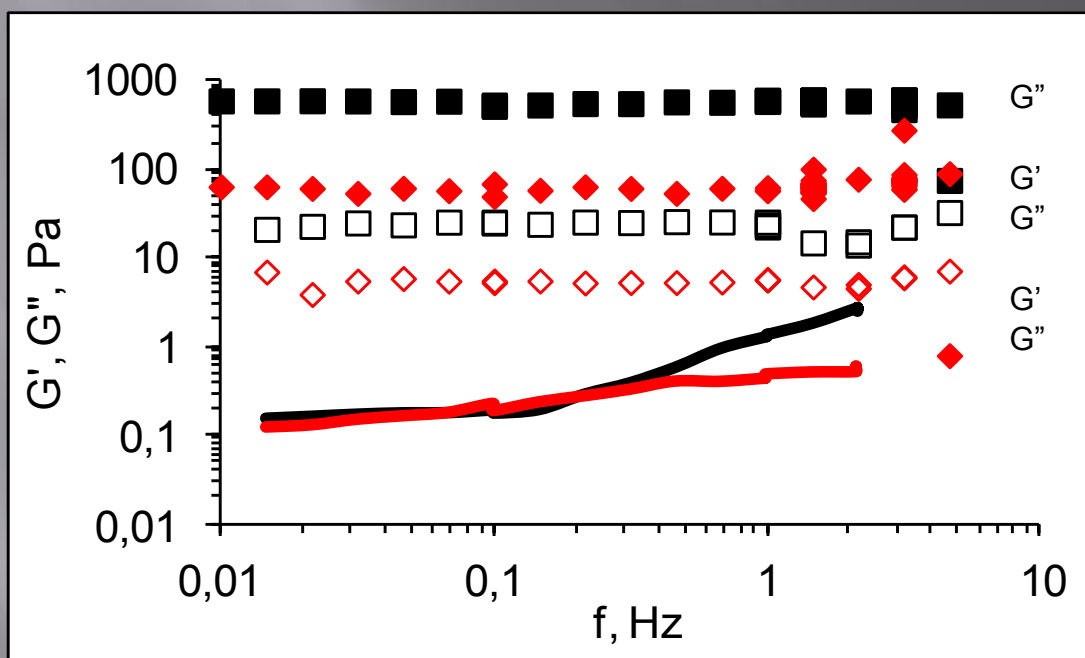
$G'$  с ростом содержания наполнителя в магнитных жидкостях увеличивается, достигая предельного значения при 0,5 об.% для  $Fe_3O_4$  и 0,3 об.% для Fe.



• Введение уже небольшого количества (0.3-0.5 об.%) магнитных частиц является достаточным для достижения максимального значения модуля накопления геля, полученного под действием магнитного поля. Дальнейшее увеличение концентрации МЧ не влияет на величину модуля накопления.

# Получение необратимых гелей

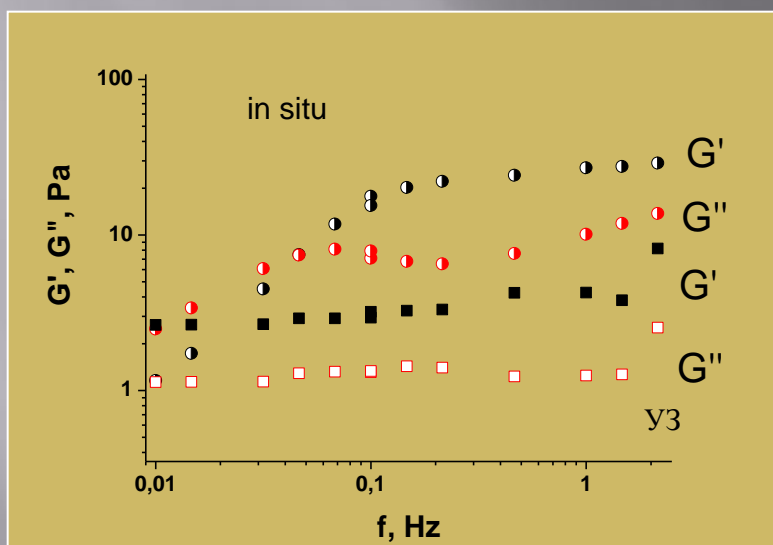
Введение  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  частиц (МЧ4) с большим значением остаточной намагниченности вызывает практически необратимый переход системы в гелеобразное состояние, сопровождающееся ростом динамических модулей.



После прекращения действия магнитного поля модуль накопления снижается, но при этом на два порядка превышает модуль накопления МЧ до воздействия магнитного поля.

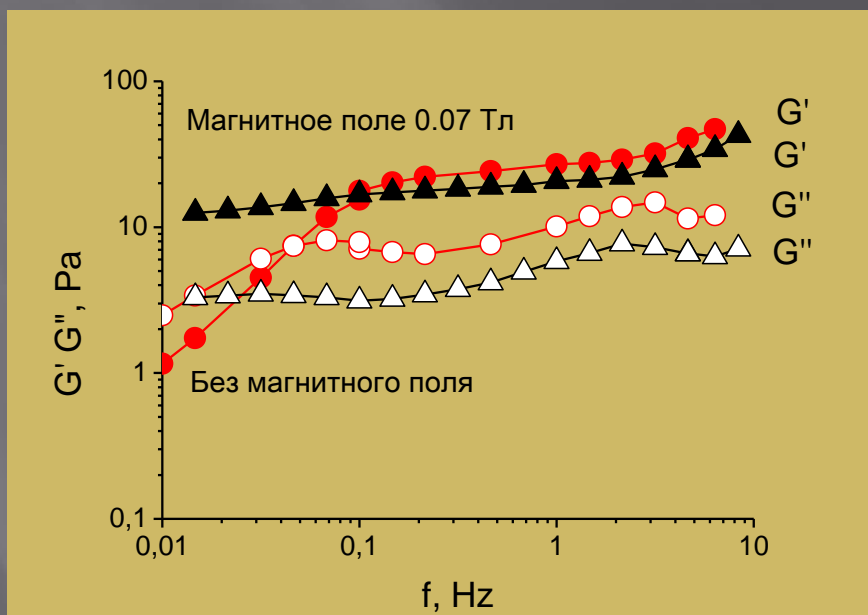
# Реологические свойства in situ МЖ

Второй способ получения ферромагнитных жидкостей (in situ) не требует применения УЗ обработки, ухудшающей реологические свойства системы.



Значения  $G'$  и  $G''$  in situ ферромагнитных жидкостей выше соответствующих величин для ферромагнитных жидкостей, полученных УЗ диспергированием в полуразбавленный раствор 1,0-С12/10SA полимера частиц  $Fe_3O_4$  (МЧЗ), при концентрации 0,007 об.%.

Под действием магнитного поля in situ ферромагнитная жидкость, содержащая 0,007 об.% 0,3 мкм частиц  $Fe_3O_4$ , обратимо переходит в гелеподобное состояние.





# Сравнение устойчивости ферромагнитных жидкостей в центробежном поле

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.



До помещения в центробежное поле



После центрифугирования (8000 об/мин, 10 минут)

## Условия получения образцов

Образец	Способ получения	[МЧ], об. %	[полимер], вес. %
1	2 – УЗ	0,007	0,15
2	1 – in situ	0,007	0,15
3	2 - УЗ	0,007	0,15
4	1 – in situ	0,007	0,15

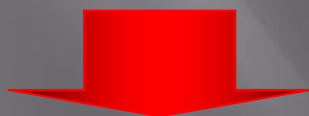
# Сравнение устойчивости ферромагнитных жидкостей в магнитном поле

В магнитном поле с напряженностью 7,4 кЭ для ферромагнитных жидкостей, полученных УЗ диспергированием, наблюдается сепарация частиц.

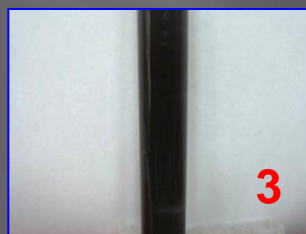


Без магнитного поля

$H=7,4$  кЭ



10 мин



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.

## Выводы:

### Способ 1:

•*Преимущества:* УЗ диспергирование 0,3-0,5 об.% магнитного наполнителя позволяет получить кинетически стабильные ферромагнитные жидкости, способные к обратимому и необратимому переходу в физические гели под действием магнитного поля;

•*Недостатки:* уменьшение Mw полимеров под действием УЗ ухудшает реологические свойства жидкостей.

### Способ 2:

•*Преимущества:* ферромагнитные жидкости сохраняют агрегативную устойчивость в постоянном магнитном поле (7,4 кЭ);

•*Недостатки:* увеличение концентрации МЧ в процессе синтеза полимера сопровождается уменьшением скорости реакции полимеризации.