

УДК 544.77.03:537.632

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЗРАЧНОСТИ МАГНИТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

© 2023 г. С. С. Белых¹, *, К. В. Ерин¹, В. В. Фурсова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Кавказский федеральный университет”, Ставрополь, Россия

*E-mail: sergeyb.stav@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследовано влияние температуры на эффект изменения прозрачности магнитных эмульсий с низким межфазным натяжением в магнитном поле. Обнаружена немонотонная зависимость амплитуды и времени релаксации магнитооптического эффекта от температуры исследуемого образца.

DOI: 10.31857/S0367676522700582, EDN: HFLACJ

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные коллоидные наносистемы представляют собой особый тип искусственных смарт-материалов, не имеющих аналогов в природе. Характерной их особенностью является значительный отклик на магнитное поле, выражающийся в изменении магнитных, реологических и оптических свойств [1]. Такие системы под названием “магнитные жидкости” известны с конца 70-х гг. и достаточно хорошо исследованы. В последнее время появился значительный интерес к многокомпонентным системам, синтезированным на основе магнитных жидкостей. Одной из таких перспективных сред являются магнитные эмульсии, в которых взвешенные микрокапли магнитной жидкости микронного или субмикронного размера могут легко деформироваться при воздействии магнитного поля небольшой напряженности, вплоть до нескольких эрстед [2–4].

В магнитных эмульсиях можно наблюдать необычные для коллоидных систем механизмы возникновения магнитооптических эффектов, связанные с деформацией микрокапель под действием поля и образованием оптической анизотропии. Величина и время релаксации магнитооптического эффекта в магнитной эмульсии сложным образом зависят от напряженности поля, размера и магнитной восприимчивости микрокапель, межфазного натяжения на границе микрокапля-окружающая среда и вязкостей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поскольку магнитная восприимчивость, межфазное натяжение и вязкости сред внутри и снаружи капли эмульсии за-

висят от температуры, то следует ожидать значительного влияния температуры на величину и характеристики магнитооптических эффектов в магнитных эмульсиях. Выяснение особенностей такого влияния было целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве объекта исследования выступала магнитная эмульсия с низким межфазным натяжением, синтезированная на основе авиационного масла гидросистем АМГ-10. Данное масло хорошо зарекомендовало себя как дисперсионная среда для такого типа эмульсий [4, 5]. В качестве дисперсной фазы использовалась магнитная жидкость на керосиновой основе производства НИПИ Газпереработки с объемной концентрацией магнитной фазы около 6%. Несмотря на то, что обе среды представляют собой углеводороды, практика показала, что керосин слабо растворяется в масле АМГ при комнатной температуре, и это позволяет получать достаточно устойчивые эмульсии с необычной структурой “масло в масле”. Эмульсия приготавливалась путем механического перемешивания магнитной жидкости в масле АМГ-10. В результате получалась агрегативно и седиментационно стабильная эмульсия с размером капель в пределах 6–30 мкм (по данным динамического рассеяния света с помощью спектрометра Photocor Complex) и объемной концентрацией микрокапель 6.2%.

Для исследований температурных зависимостей эффекта изменения прозрачности в магнитных эмульсиях использовалась классическая для

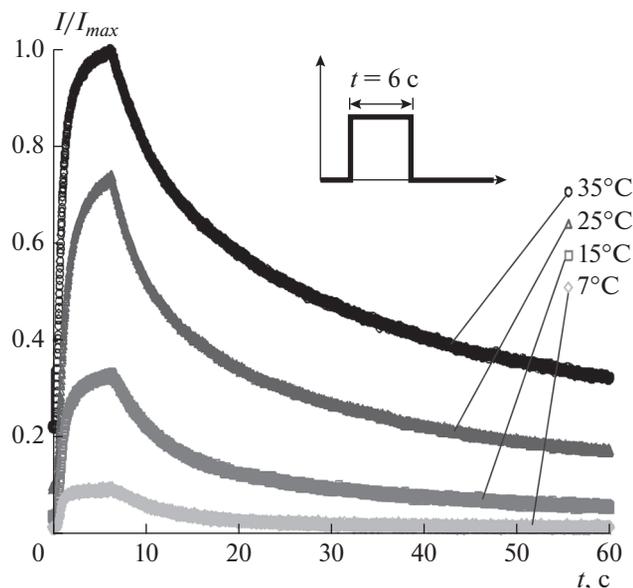


Рис. 1. Магнитооптический отклик магнитной эмульсии на действие импульсного магнитного поля при различных температурах.

магнитооптических исследований коллоидных систем установка. Свет гелий-неонового 2 мВт лазера с длиной волны 633 нм направлялся на стеклянную кювету с образцом исследуемой эмульсии толщиной 1 мм. Кювета находилась на немагнитной подставке в области однородного поля катушек Гельмгольца, ток в которых создавался источником тока АКТАКОМ АГН-2335, управляемым компьютером. Направление линий напряженности магнитного поля совпадало с направлением луча света. На образец действовало импульсное магнитное поле напряженностью 1.5 кА/м, длительностью 6 с. Прошедший через образец луч лазера регистрировался фотоумножителем ФЭУ-27, подключенным к компьютеру с помощью цифрового осциллографа AURIS B-423. Для поддержания и изменения температуры образца, кювета крепилась к радиатору специальной формы, который не мешал прохождению луча света, но при этом позволял менять температуру кюветы с образцом за счет циркулирующего внутри него теплоносителя заданной температуры. Для чистоты эксперимента измерения проводились в помещении с низкой влажностью воздуха, а кювета была покрыта специальным гидрофобным составом, что позволило избежать образования конденсата на стенках кюветы. Контроль температуры производился двумя термопарами — одна в калориметре с теплоносителем, вторая непосредственно в образце.

При воздействии магнитного поля прозрачность магнитной эмульсии увеличивается, а после его отключения возвращается к исходному значению (рис. 1). Прозрачность оценивалась как

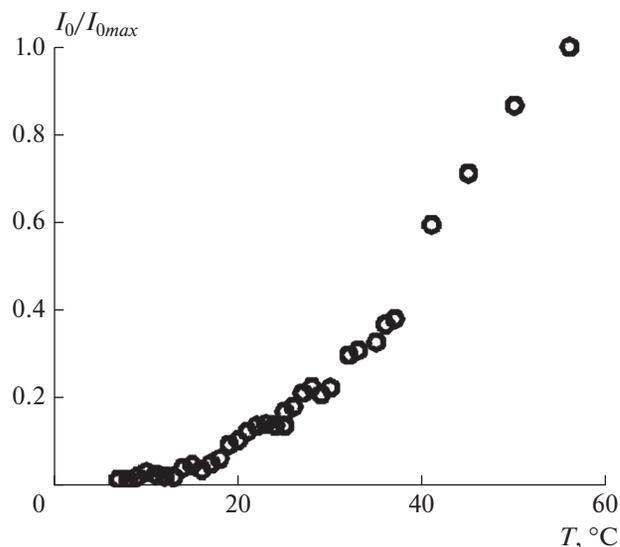


Рис. 2. Зависимость прозрачности образца без воздействия поля от температуры.

отношение интенсивности проходящего света к интенсивности падающего света I' . Под амплитудой магнитооптического эффекта понимается разность значений интенсивности в начале I_0 и конце I_H воздействия импульса магнитного поля. Поскольку для удобства отображения на рис. 1–3 прозрачность и амплитуда магнитооптического эффекта приводятся в относительных значениях, то они не зависят от интенсивности падающего света и могут быть выражены следующим образом:

$$\frac{I_0}{I_{0max}}, \quad \frac{I_H - I_0}{I_{max}},$$

где индексом *max* обозначены максимальные значения для соответствующего графика.

Как было выяснено, при изменении температуры прозрачность образца без воздействия поля с ростом температуры увеличивается монотонно, но нелинейно (рис. 2). При этом амплитуда магнитооптического эффекта с ростом температуры практически линейно увеличивается в диапазоне температур от 6 до 30°C, после чего наблюдается явный максимум зависимости в области от 30 до 40°C с последующим уменьшением величины эффекта (рис. 3).

Также было исследовано влияние температуры на кинетику релаксации магнитооптического эффекта после выключения поля. На рис. 4 показана зависимость времени релаксации эффекта от температуры. Зависимость является нелинейно возрастающей с максимумом в области 40–55 град. Время релаксации увеличивается примерно в два раза с 7 до 14 с при росте температуры на 30°C.

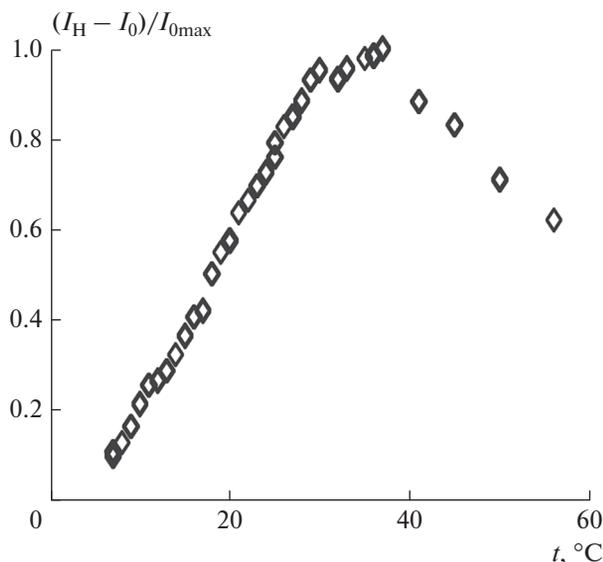


Рис. 3. Температурная зависимость амплитуды эффекта изменения прозрачности при воздействии импульсного магнитного поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние магнитного поля на эмульсию с низким межфазным натяжением приводит к тому, что капли магнитной жидкости сильно деформируются, вытягиваются вдоль линий напряженности действующего магнитного поля. Деформация капель, в свою очередь, приводит к изменению характера распространения света в эмульсии. Нами ранее [6] было показано, что интерпретация магнитооптического эффекта изменения прозрачности магнитных эмульсий с низким межфазным натяжением под действием магнитного поля может быть построена на основе одного из приближенных методов теории рассеяния – аномальной дифракции. Это приближение сформулировано Ван де Хюлстом [7] и позволяет объяснить наблюдаемый в эксперименте эффект изменения прозрачности под действием магнитного поля следующим образом. Деформация капли приводит к тому, что меняется сечение ослабления света каплей:

$$\sigma = \pi r_0^2 Q^3 \sqrt{p} \sqrt{1 + (p^{-2} - 1) \cos^2 \theta}, \quad (1)$$

где r_0 – радиус недеформированной капли, p – удлинение капли, а Q – фактор эффективности ослабления света, который зависит от формы капли, показателей преломления внутри и снаружи капли, а также ее ориентации к лучу света θ . Тогда можно рассчитать параметр эффекта изменения оптической плотности δD , который связан с изменением прозрачности δT :

$$\delta D = \frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{1}{D_0} \lg \frac{1}{\delta T + 1}, \quad (2)$$

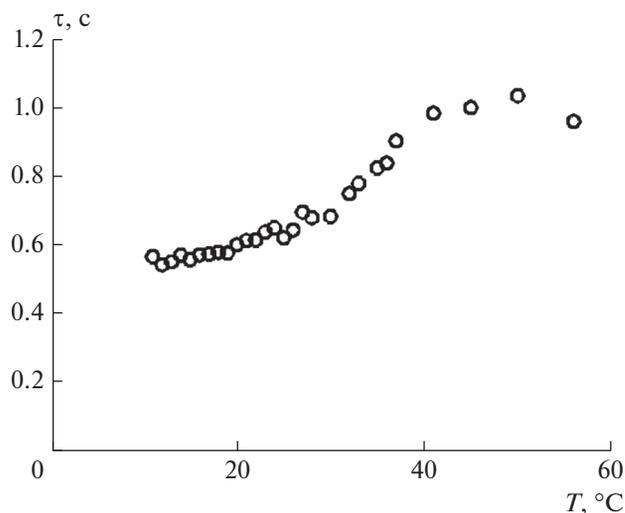


Рис. 4. Температурная зависимость времени релаксации магнитооптического эффекта.

здесь σ_H и σ_0 – сечения ослабления деформированной под действием поля и недеформированной капли, D_0 – начальная оптическая плотность образца в отсутствие поля. Таким образом, соотношение осей деформированной капли $p = a/b$ является ключевым параметром для определения изменения оптических свойств эмульсии под действием поля.

Эксцентриситет деформированной под действием магнитного поля отдельной капли магнитной жидкости обычно определяют из условия минимума свободной энергии капли, которая состоит из поверхностной и магнитоэлектростатической энергий [4]. Для капли, вытянутой вдоль направления поля, свободную энергию можно записать в виде:

$$W = 2\pi r_0^2 \gamma^3 \sqrt{1 - e^2} \left[1 + \frac{\arcsin e}{e\sqrt{1 - e^2}} \right] - \frac{1}{2} \mu_0 V_0 H^2 \left[\frac{\chi}{1 + \chi N_a} \right], \quad (3)$$

где $V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ – объем капли, e – эксцентриситет капли, деформированной под воздействием поля, N_a – размагничивающий фактор вдоль длинной оси капли, γ – межфазное натяжение на границе капля–окружающая среда, H – напряженность магнитного поля, χ – магнитная восприимчивость магнитной жидкости. В настоящее время известны более строгие подходы, описывающие энергию капли магнитной эмульсии с учетом межчастичного взаимодействия как для монодисперсной системы капель [8], так и для капель разного размера [9]. Из выражений, приведенных в [9], следует, что в случае концен-

траций капель эмульсии менее 10% учет межчастичного взаимодействия не вносит существенных поправок. Из выражений для свободной энергии капель, приведенных в [8] и [9], а также из (3), следует, что эксцентриситет деформированной капли сложным видом зависит от температуры, т. к. с температурой меняется намагниченность капли, а также межфазное натяжение. Температурный ход этих зависимостей может быть различен, что и определяет вид зависимости эффекта, связанного с деформацией, от температуры.

Зависимость времени релаксации эффекта от температуры также определяется температурными зависимостями вязкости и межфазного натяжения. Надежно известно, что вязкость, как магнитной жидкости, так и масла уменьшается с температурой. В некоторых работах, показано, что межфазное натяжение в микрокапельных агрегатах в магнитной жидкости также уменьшается с температурой [10].

Релаксация формы деформированных капель в магнитной эмульсии может быть описана на основе модели Маффетоне–Минале [11]. Согласно этой модели, релаксация формы жидкой капли в вязкой среде описывается характерным временем:

$$\tau = \frac{\eta_m r_0^2}{\gamma f}, \quad (4)$$

где параметр $f = 40(\tilde{\eta} + 1)/(2\tilde{\eta} + 3)(19\tilde{\eta} + 16)$ зависит от отношения вязкостей сред $\tilde{\eta} = \eta_d/\eta_m$ внутри η_d и снаружи η_m капли. Исходя из этой формулы, увеличение времени релаксации будет наблюдаться, если уменьшение межфазного натяжения с ростом температуры оказывается более сильным, чем уменьшение вязкости. Так как в эксперименте наблюдается рост времени релаксации с увеличением температуры, то это свидетельствует о существенном уменьшении межфазного натяжения в таких условиях. Вместе с тем, вычисленные по формуле (4) характерные времена релаксации оказываются на порядок меньше наблюдаемых в эксперименте. Это может объясняться тем, что описанные выражения получены исходя из предположения малой деформации капли, тогда как в нашем случае при воздействии магнитного поля капли сильно вытягиваются и значение соотношения полюсов может достигать десятков.

Наибольший интерес представляет изучение причин наличия максимума в экспериментальной зависимости времени релаксации магнитооптического эффекта от температуры. Экспериментальные зависимости вязкости магнитной жидкости η_d и масла η_m показывают монотонное уменьшение с ростом температуры по зависимости близкой к экспоненциальной. В связи с этим

параметр f также меняется монотонно. Известные температурные зависимости межфазного натяжения в магнитных эмульсиях на масляной основе [4] и подобных им системах из микрокапельных агрегатов [10] в магнитной жидкости также показывают монотонное уменьшение межфазного натяжения с ростом температуры, и при этом разброс значений межфазного натяжения может составлять около двух порядков от 10^{-6} до 10^{-8} Н/м. Таким образом, точное определение температурной зависимости межфазного натяжения в магнитной эмульсии на основе масла АМГ-10 на основе данных релаксации магнитооптического эффекта и формулы (4) представляется затруднительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температурные исследования величины и времени релаксации магнитооптического эффекта изменения прозрачности в магнитной эмульсии на масляной основе позволяют получить новые сведения о характере деформации микрокапель под действием поля при различных температурах и уточнить известные модели, описывающее поведение таких систем. На основе таких экспериментов проведена оценка температурного хода зависимости межфазного натяжения на границе микрокапля-окружающая среда, которая качественно согласуется с известными данными других исследователей. Точное количественное согласие возможно получить с использованием уточненных моделей, описывающих сильные деформации микрокапель.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект № FSRN-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Odenbach S.* // Adv. Coll. Int. Sci. 1993. V. 46. P. 263.
2. *Liu J., Lawrence E.M., Wu A., Ivey M.L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. No. 14. P. 2828.
3. *Ерин К.В., Куникин С.А.* // Опт. и спектроск. 2008. Т. 104. № 2. С. 319; *Erin K.V., Kunikin S.A.* // Opt. Spectrosc. 2008. V. 104. No. 2. P. 277.
4. *Закинян А.Р., Диканский Ю.И.* Магнитные и электрические свойства магнитных эмульсий: Закономерности макроскопических электромагнитных свойств, процессов структурообразования и динамики частиц дисперсной фазы. Саарбрюккен—Москва: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 156 с.
5. *Закинян А.А., Белых С.С., Закинян А.Р., Ерин К.В.* // Опт. журн. 2021. Т. 88. № 3. С. 61; *Zakinyan A.A., Belykh S.S., Zakinyan A.R., Yerin K.V.* // J. Opt. Tech. 2021. V. 88. No. 3. P. 158.
6. *Ерин К.В., Белых С.С.* // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 301; *Erin K.V., Belykh S.S.* // Colloid J. 2022. V. 84. No. 3. P. 287.

7. *Ван де Хюлт Г.* Рассеяние света малыми частицами. М.: ИИЛ, 1961. 536 с.
8. *Ivanov A.O., Kuznetsova O.B.* // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. Art. No. 041405.
9. *Ivanov A., Subbotin I.* // Magnetohydrodynamics. 2016. V. 52 No. 1/2. P. 269.
10. *Кушнарев В.В.* Моделирование топологических неустойчивостей межфазных границ в магнитных коллоидах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ставрополь: СКФУ, 2004. 18 с.
11. *Maffettone P.L., Minale M.* // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1998. V. 78. P. 151.

Investigation of the effect of temperature on the magneto-optical effect of changing the transparency of a magnetic emulsion

S. S. Belykh^{a, *}, C. V. Yerin^a, V. V. Fursova^a

^a *North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia*

^{*}*e-mail: sergeyb.stav@mail.ru*

The influence of temperature on the effect of changes in the transparency of magnetic emulsions with low interfacial tension in a magnetic field has been studied. A nonmonotonic dependence of the amplitude of the magneto-optical effect with a change in the temperature of the test sample is found.