УДК 537.84

# МАГНИТНАЯ ЖИДКОСТЬ, СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОМ, ОСТАЕТСЯ ЖИДКОЙ БЕЗ НЕСУЩЕЙ СРЕДЫ

© 2020 г. А. В. Лебедев<sup>1,</sup> \*, С. Н. Лысенко<sup>2</sup>, В. Г. Гилев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Королева, 1, Пермь, 614018 Россия <sup>2</sup>Институт технической химии УрО РАН, ул. Королева, 3, Пермь, 614018 Россия <sup>3</sup>Пермский государственный научно-исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

> \**e-mail: lav@icmm.ru* Поступила в редакцию 19.11.2019 г. После доработки 09.12.2019 г. Принята к публикации 17.12.2019 г.

Синтезирована магнитная жидкость на основе частиц магнетита, стабилизированных полидиметилсилоксаном (ПМС) с молекулярной массой 4670. Стабилизированные ПМС частицы сохраняли подвижность после разбавления этой жидкости *н*-пентаном в 2 раза при охлаждении до температуры —95°С. Путем центрифугирования был получен концентрированный образец магнитной жидкости, содержащий только частицы со стабилизирующими оболочками. Несмотря на отсутствие базовой несущей жидкости, этот образец сохранял текучесть. Таким образом, синтезирована новая разновидность так называемых "solvent-free nanofluids" — перспективного компонента технических устройств. Концентрированный образец магнитной жидкости проявлял реологические свойства, характерные для псевдопластичных жидкостей. Показатель псевдопластичности был близок к единице и немонотонно изменялся с температурой. Температурная зависимость вязкости концентрированного образца при больших скоростях сдвига практически повторяет зависимость от температуры вязкости ПМС-стабилизатора. При разбавлении концентрированного образца маловязкой жидкостью (олигомером полидиэтилсилоксана) логарифм его относительной вязкости убывает линейно с ростом объемной доли этого олигомера.

DOI: 10.31857/S0023291220030064

# введение

В начале 60-х годов прошлого века были синтезированы коллоидные растворы мелкодисперсных частиц магнетиков, за которыми закрепилось название магнитные жидкости или феррожидкости [1, 2]. Соединяя в себе, казалось бы, исключающие друг друга свойства подвижности обычных жидкостей и сильный ферромагнетизм магнетиков, магнитные жидкости до настоящего времени остаются интересным объектом для исследований. Новые перспективы для работы возникают с созданием жидкостей на основе иных, принципиально других материалов. Например, использование линолевой кислоты в качестве стабилизатора [3] существенно расширило у жидкости диапазон рабочих температур. А стабилизация с помощью полипропилен гликоля [4] позволяет получать магнитные жидкости на основе широкого спектра органических сред.

Предлагаемая работа продолжает это направление и посвящена описанию синтеза и свойств магнитных жидкостей, стабилизированных полидиметилсилоксаном (ПМС). Использование ПМС в качестве стабилизатора не только расширяет температурный диапазон и многообразие базовых сред. Оказалось, что частицы, покрытые высокомолекулярным ПМС, не нуждаются в несущей жидкости и сохраняют подвижность и без нее. Таким образом, создан новый тип двухкомпонентных магнитных жидкостей, сохраняющих работоспособность при отсутствии базовой среды.

#### 1. СИНТЕЗ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ПМС

Образец магнитной жидкости, стабилизированный ПМС, может быть получен, так же как и стандартная магнитная жидкость с олеиновой кислотой, методом химического осаждения [5, 6]. Поскольку ПМС не растворяется в воде, он легко может быть включен в процесс синтеза магнитной жидкости. Процедура давно и хорошо отработана: раствор солей двух- и трехвалентного железа осаждается в присутствии стабилизатора щелочью. В качестве солей чаще всего используются растворы хлорного железа (FeCl<sub>3</sub>) и сульфата железа (FeSO<sub>4</sub>). В качестве щелочи оптимальным признано использование водного раствора аммиака. Количества солей берутся согласно их стехиометрическому соотношению с учетом содержания кристаллогидратной воды. Аммиачная вода обычно берется в удвоенном количестве.

340

Основная проблема использования ПМС в качестве стабилизатора магнитных жидкостей состоит в том, что его известные олигомеры не имеют концевой карбоксильной группы, с помощью которой молекулы могли бы прикрепиться к поверхности частиц магнетита. Проблема легко решается по аналогии со стабилизацией магнитных жидкостей полипропиленгликолем [4]. В нашем случае карбоксильная группа на конце олигомера была получена реакцией концевой гидроксильной группы с янтарным ангидридом, схема которой приведена ниже.

Среди существующих олигомерных ПМС нашелся только один подходящий для нашей цели олигомер с концевой гидроксильной группой. Молекулярная масса олигомера равнялась 4670, вязкость при комнатной температуре — 86.2 мПа с. Концевая группа была отделена от основной ПМС-цепи несколькими алкильными звеньями. Это важное и необходимое условие для устойчивого присоединения янтарной кислоты.

Необходимое для синтеза количество ПМСстабилизатора бралось исходя из отношения мольных долей ПАВ и магнетита равного 0.25. Это отношение количества ПМС к магнетиту является заведомо избыточным. Избыток ПМС необходим для успешной стабилизации частиц. Поэтому в результате синтеза получается образец магнитной жидкости, стабилизированный ПМС в среде этого же полимера. Насколько удачным оказался синтез магнитной жидкости на основе ПМС, можно определить, анализируя ее магнитные свойства.

#### 2. ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦА МАГНИТОЙ ЖИДКОСТИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПМС

Магнитные свойства магнитной жидкости определяются размерами и концентрацией магнитных частиц. Магнитные моменты частиц, хаотически движущихся в объеме образца, складываясь, образуют его макроскопическую намагниченность. Идея установить однозначную связь между дисперсным составом магнитной жидкости и ее магнитными свойствами впервые была предложена достаточно давно [7]. В дальнейшем метод неоднократно дополнялся и развивался [8–10]: было установлено наличие немагнитного слоя на поверхности частиц, для описания распределения частиц по размерам стали использовать двухпараметрическую функцию (логнормальное распределение). В работе Диканского [11] было указано на необходимость учета влияния межчастичных взаимодействий на кривую намагничивания и предложено использовать для этого модель эффективного поля Вейса.

В работе [12] метод определения дисперсного состава магнитной жидкости путем анализа кривой намагничивания получил дальнейшее развитие. Распределение частиц по размерам аппроксимировалось Г-распределением. Для учета межчастичных взаимодействий была предложена модель модифицированного эффективного поля, получившая в дальнейшем теоретическое обоснование. Согласно методике [12], из анализа кривой намагничивания напрямую находятся средний магнитный момент частиц (m), их численная концентрация *n* и средний квадрат момента  $\langle m^2 \rangle$ . Величины  $\langle m \rangle$  и *n* определяются по асимптотике намагниченности в сильных полях,  $\langle m^2 \rangle$  – из начальной восприимчивости с учетом межчастичных взаимодействий. Значения этих параметров находятся без каких-либо предположений о виде функции распределения частиц по размерам.

Выбрав теперь подходящий вид двухпараметрической функции распределения, по найденным величинам  $\langle m \rangle$  и  $\langle m^2 \rangle$  можно определить основные ее параметры. Из существующего многообразия функций было выбрано Г-распределение

$$f(x) = \frac{x^{\alpha} \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right)}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha+1)}$$

по причине близости его формы к реальным гистограммам частиц и меньшей расходимости моментов высших порядков  $\langle x^n \rangle = x_0(\alpha + 1) \dots (\alpha + n)$ . Здесь  $x_0$  и  $\alpha$  – размерный и безразмерный параметры функции распределения, определяющие положение ее максимума и относительную ширину. Подробное описание процедуры расчета и соответствующие формулы приведены в недавней работе [13].

Намагниченность образца жидкости находилась в результате численного интегрирования его дифференциальной восприимчивости в зависимости от напряженности внешнего постоянного поля. Значение дифференциальной восприимчивости вычислялось по отношению амплитуд сигналов, индуцируемых в измерительной и компенсационной катушках. Сигналы с катушек измерялись с помощью 24-разрядного АЦП компании "Руднев–Шиляев" (Россия). Внешнее постоянное поле создавалось мощным соленоидом с жидкостным охлаждением. В работе [4] приведено подробное описание установки для измерения кривых намагничивания. Случайная погрешность измерения восприимчивости находилась на уровне 0.1%; погрешность определения магнитных параметров оценивается в  $\approx 0.5\%$ .

Синтезированный образец магнитной жидкости, стабилизированный ПМС, при температуре 15°С имел следующие основные магнитостатические параметры: начальная восприимчивость  $\chi = 0.385$ , намагниченность насыщения  $M_0 =$ = 3.88 кА м. В результате обработки кривой намагничивания, были получены следующие параметры магнитных частиц:  $\langle m \rangle = 1.94 \times 10^{-19}$  А м<sup>2</sup>,  $n = 2.00 \times 10^{22}$  м<sup>-3</sup>,  $\langle m^2 \rangle = 1.64 \times 10^{-37}$  А<sup>2</sup> м<sup>4</sup>. Соответствующие им параметры Г-распределения равнялись:  $x_0 = 1.92$  нм,  $\alpha = 2.86$ .

Полученные параметры можно сравнить с параметрами, приведенными в [13] для жидкости, предназначенной для работы в сильных магнитных полях. Из сравнения видно, что частицы в синтезированном образце имеют практически тот же средний магнитный диаметр  $\langle x \rangle = x_0(\alpha + 1) =$ = 7.39 нм. Однако относительная ширина распределения  $\Delta = (\alpha + 1)^{-1/2} = 0.509$  для синтезированной нами магнитной жидкости существенно больше. То есть, в образце присутствует бо́льшая доля крупных частиц. Повышенное содержание крупных частиц, очевидно, связано с большей длиной молекул ПМС-стабилизатора по сравнению с олеиновой кислотой. Длинные молекулы ПМС-стабилизатора образуют оболочку большей толщины, стабилизируя крупные частицы.

Вопрос о длине молекул стабилизатора является важным при анализе результатов реологических измерений, поскольку толщина его слоя на поверхности частиц должна учитываться при расчете их гидродинамической концентрации. В работе [14] было показано, что вязкость магнитной жидкости, стабилизированной олеиновой кислотой, может быть хорошо описана модифицированной формулой Чонга [15]. Согласно этой формуле, с ростом концентрации частиц вязкость жидкости быстро нарастает, стремясь к бесконечности при величине гидродинамической концентрации  $\phi = 0.605$  — концентрации случайной упаковки твердых сфер.

Использованное в расчетах значение  $\varphi$  находили из параметров распределения частиц по размерам с учетом длины молекулы олеиновой кислоты l = 2.0 нм и толщины  $\delta$  немагнитного слоя на поверхности частиц магнетита, равной примерно одному периоду кристаллической решетки ( $\delta = 0.84$  нм):

$$\frac{\varphi_{\rm s}}{\varphi_{\rm m}} = g(\delta), \quad \frac{\varphi}{\varphi_{\rm m}} = g(\delta+1),$$
$$g(\zeta) = 1 + \frac{6\zeta}{x_0(\alpha+3)} + \frac{4\zeta^2}{x_0^2(\alpha+2)(\alpha+3)} \left(3 + \frac{2\zeta}{x_0(\alpha+1)}\right)$$

Здесь  $\phi_m$  — концентрация магнитной фазы,  $\phi_s$  — концентрация твердой фазы,  $\phi$  — гидродинамическая концентрация частиц с учетом стабилизирующих оболочек,  $g(\zeta)$  — функция, связывающая между собой различные концентрации через толщину немагнитного слоя  $\delta$  и толщину оболочки l,  $\zeta$  — аргумент функции g, равный либо  $\delta$ , либо  $\delta$  + 1.

Таким образом, молекулы олеиновой кислоты на поверхности частиц можно рассматривать как твердую непроницаемую оболочку, толщина которой равна длине молекулы в линейной конфигурации. Совершенно по-другому обстоит дело с частицами, стабилизированными ПМС.

Длина молекулы ПМС может быть найдена из молекулярной массы. Разделив ее на массу одного сегмента и умножив на длину сегмента, имеем 17.0 нм. Это значение получено с учетом длины межатомных связей 0.163 нм и угла между ними, равного тетраэдрическому ( $110^{\circ}$ ). Не исключено, что реальная длина будет еще больше, поскольку величина угла между связями в цепи ПМС по данным разных авторов сильно разнится и лежит в диапазоне от 130° до 160°. Также еще большее значение будет получено, если принять во внимание алкильный фрагмент на конце цепи ПМС. С учетом немагнитного слоя на поверхности частиц в расчеты вполне можно закладывать значение, равное, по меньшей мере, 18 нм. Подстановка этой величины в формулу для гидродинамической концентрации дает значение  $\phi = 0.88$ , что является абсолютным нонсенсом. Формально такая среда не должна быть жидкостью. Однако синтезированный образец являлся вполне текучим и имел вязкость всего лишь в полтора раза превышающую вязкость несущей среды (ПМС). Видимо, в силу большой гибкости и подвижности полисилоксановых цепей эффективная толщина защитной оболочки не равна длине полностью развернутой макромолекулы (как это имеет место в случае частиц, магнетита стабилизированных олеиновой кислотой [14]).

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ВЯЗКОСТИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Поскольку при создании ПМС-стабилизированной жидкости преследовалась цель получить магнитную жидкость с низкой рабочей температурой, то, естественно, в первую очередь, возникает вопрос о том, до какой минимальной температуры такая жидкость будет сохранять подвижность. С этой целью образец исходной магнитной



**Рис. 1.** Температурная зависимость обратной относительной вязкости исходного образца магнитной жидкости, разбавленного *н*-пентаном, взятой по отношению к вязкости *н*-пентана.

жидкости был разбавлен *н*-пентаном (температура замерзания  $-129.7^{\circ}$ С) в объемном соотношении 1 : 1. На рис. 1 представлены результаты измерения вязкости полученного раствора при отрицательных значениях температуры с помощью вискозиметра Брукфильда, теплообменник которого охлаждался парами жидкого азота. Для измерений использовалась система коаксиальных цилиндров; диаметр внешнего цилиндра – 19.05 мм, внутреннего – 16.76 мм. Объем, заполняемый жидкостью, – 6 × 10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>. Интенсивность подачи паров жидкого азота регулировали мощностью нагревателя, погруженного в сосуд Дьюара. Скорость охлаждения образца не превышала 0.2 град/мин.

Как следует из рис. 1, частицы магнетита, покрытые ПМС, сохраняют подвижность до температуры —95°С. Присутствие второй (короткой) кривой на рисунке объясняется проведением дополнительных измерений с меньшим шагом по температуре. Тот факт, что она лежит выше первой, обусловлен, по-видимому, частичным испарением *н*-пентана при таком нагреве образца.

Таким образом, идея получить низкотемпературную магнитную жидкость, используя ПМСстабилизатор, оказалась достаточно продуктивной. Вероятно, достичь еще более низкой рабочей температуры удастся, если использовать для стабилизации частиц полидиэтилсилоксан (ПЭС). К сожалению, на сегодняшний день подходящие для этого синтеза олигомеры ПЭС отсутствуют.

## 4. УДАЛЕНИЕ ИЗБЫТОЧНОГО СТАБИЛИЗАТОРА

Для получения ПМС-стабилизированной магнитной жидкости на иной основе, отличной от самого ПМС-стабилизатора, требуется удаление не связанного с частицами стабилизатора. Использование для этого химической коагуляции [16], повидимому, невозможно в принципе, поскольку молекулы стабилизатора и несущей среды идентичны. Была сделана попытка отделить магнитные частицы от избытка ПМС-стабилизатора с помощью центрифуги.

Образец исходной жидкости центрифугировали в течение нескольких дней. Верхнюю, жидкую часть образца сливали, а образовавшийся на дне осадок после добавления *н*-пентана собирали отдельно. Затем *н*-пентану позволяли испариться при комнатной температуре. Оказалось, что после его испарения отделенный центрифугированием осадок сохранял текучесть. Это весьма примечательный факт. Совершенно неожиданно нам удалось синтезировать новую разновидность так называемых "solvent-free nanofluids" — нового объекта исследований, привлекающего большой интерес исследователей в течение последних десяти лет [17].

Из самого названия уже понятна основная отличительная черта этого объекта – отсутствие базовой, несущей жидкости. Ее роль играют полимерные оболочки, покрывающие частицы. Чаще всего оболочки создаются с использованием полиэтилен- или полипропиленгликоля большой молекулярной массы. По-видимому, существует какая-то критическая молекулярная масса полимера, стабилизирующего частицы, начиная с которой частицы приобретают подвижность. В наших экспериментах частицы магнитной жидкости, стабилизированные полипропиленгликолем с молекулярной массой 2000, еще не обладали подвижностью в отсутствие базовой жидкости. Магнитная же жидкость, стабилизированная олеиновой кислотой, после высыхания вообще подобна застывшему гудрону – черного цвета, легко крошится и пачкается.

Solvent-free nanofluids, стабилизированные ПМС, имеют некоторое преимущество перед жидкостями, описанными в [17], в частности, существенно (на два порядка) меньшую вязкость. Подвижность магнитных частиц с ПМС-стабилизатором объясняется большой подвижностью и гибкостью цепей ПМС. Например, линейный ПМС с молекулярной массой 300000 ведет себя как вязкая среда, тогда как большинство других органических полимеров такой молекулярной массы проявляют механические свойства, характерные для твердого тела.

Степень отделения избыточного стабилизатора можно оценить, рассчитав величину поверхности частиц, приходящуюся на одну молекулу ПМС-стабилизатора. Величина удельной поверхности частиц легко может быть найдена по их объемной концентрации и параметрам функции распределения частиц по размерам:

$$s = n\pi \langle (x+2\delta)^2 \rangle = n\pi (x_0^2(\alpha+1)(\alpha+2) + 4x_0(\alpha+1)\delta + 4\delta^2),$$

где n — объемная концентрация частиц,  $\delta$  — толщина немагнитного слоя на поверхности частиц. Параметры распределения уже найдены из анализа кривой намагничивания. Толщина немагнитного слоя обычно находится из сопоставления концентраций магнитной и твердой фаз. Концентрация магнитной фазы — это результат магнитных измерений, а концентрация твердой фазы обычно находится по плотности жидкости:

$$\varphi_{\rm s} = (\rho_{\rm mf} - \rho_{\rm bf}) / (\rho_{\rm mg} - \rho_{\rm bf}).$$

Здесь  $\rho_{mf}-$  плотность образца магнитной жидкости,  $\rho_{mg}-$  плотность магнетита,  $\rho_{bf}-$  плотность несущей жидкости.

В случае исходной жидкости ее плотность была близка к плотности ПМС-стабилизатора, и для нее такой способ нахождения  $\phi_s$  привел бы к большой погрешности. Плотность концентрированного образца, определенная с помощью специально изготовленного пикнометра объемом 0.1002 × 10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>, составила 1.421 × 10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup>. В этом случае концентрация твердой фазы определяется достаточно надежно:  $\phi_s = 0.105$ . Если принять толщину немагнитного слоя равным периоду решетки 0.84 нм и использовать параметры распределения, полученные ранее, то величина удельной поверхности частиц магнетита составит  $5.09 \times 10^7 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Разделив эту величину на число молекул ПМС в предположении, что они заполняют все пространство между частицами, получаем 0.454 нм<sup>2</sup>. То есть, одна молекула ПМС-стабилизатора занимает квадрат со стороной 0.674 нм, что немного меньше периода кристаллической решетки. Таким образом, вполне обоснованно можно утверждать об отсутствии свободного ПМС-стабилизатора в концентрированном образце магнитной жидкости.

Исходя из полученного значения концентрации твердой фазы  $\phi_s = 0.105$  в центрифугированном образце, можно приближенно оценить и его магнитные свойства в предположении, что он имеет дисперсный состав исходной жидкости. Прямое измерение его магнитных параметров было невозможно по причине малого объема. Используя формулы, связывающие  $\phi_s \, c \, \phi_m$  и также полагая толщину немагнитного слоя равной 0.84 нм,

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 3 2020

получаем  $\phi_m = 0.068$ . Этой концентрации соответствует намагниченность насыщения  $\approx 33$  кА/м. Начальная восприимчивость с учетом влияния взаимодействий будет иметь значение  $\approx 5.9$ .

Таким образом, полученный концентрированный образец магнитной жидкости имеет магнитостатические параметры вполне сопоставимые с параметрами жидкости, исследованной в [13]. Следует отметить, что текучесть ПМС-стабилизированной жидкости при отсутствии несущей среды может оказаться очень востребованной в технических приложениях. В частности их использование может решить хорошо известную проблему расслоения в магнитожидкостных уплотнениях. В случае длительного простоя герметизатора магнитные частицы отделяются от несущей жилкости, которая беспрепятственно вытекает. В случае использования концентрированной магнитной жилкости с ПМС стабилизацией потеря несушей жилкости становится невозможной в принципе.

## 5. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОБРАЗЦА

Были выполнены измерения вязкости полученного концентрированного образца ПМС-стабилизированной магнитной жидкости в зависимости от сдвиговой скорости, температуры и концентрации. По причине небольшого объема ( $(0.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3)$  концентрированного образца, измерения выполнялись на ротационном вискозиметре Physica MCR 501 (Anton Paar, Австрия). Использовалась измерительная система конус—плоскость диаметром 25 мм с углом 1°. Для ее заполнения достаточно  $0.07 \times 10^{-6} \text{ м}^3$  жидкости. Система элементов Пельтье позволяет регулировать температуру измерений в диапазоне от 0 до 100°С.

В результате измерений было установлено, что концентрированный образец магнитной жидкости, стабилизированной ПМС, проявляет неньютоновские свойства, характерные для псевдопла-

стичной жидкости:  $\sigma = \eta(\dot{\gamma})^p$ , p < 1. В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость сдвигового напряжения  $\sigma$  от сдвиговой скорости  $\dot{\gamma}$  в логарифмических координатах при температуре 20°С. Видно, что полученные значения с высокой достоверностью ( $R^2 = 0.9999$ ) аппроксимируются прямой линией. Коэффициент наклона прямой определяет показатель степени p = 0.8966.

При варьировании температуры псевдопластические свойства концентрированного образца также изменяются. Показатель степени p не остается постоянным, а изменяется с температурой. На рис. 3 представлена температурная зависимость p. Как следует из рисунка, показатель степени p немонотонно изменяется в температурном диапазоне 0–100°С, достигая максимального значения 0.93 при температуре 30°С. При определе-



**Рис. 2.** Зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига в логарифмических координатах для концентрированного образца магнитной жидкости при температуре 20°С.

нии показателя степени при различных значениях температуры достоверность аппроксимации была не хуже чем 0.9997. Немонотонное измене-



**Рис. 3.** Температурная зависимость показателя степени псевдопластичности концентрированного образца магнитной жидкости, стабилизированной ПМС.

ние *p* с температурой связано, по-видимому, со структурными изменениями молекул ПМС. В частности, известно, что с ростом температуры происходит раскручивание молекул ПМС, первоначально имевших структуру спирали. Именно поэтому вязкость ПМС-жидкостей весьма слабо изменяется с температурой.

На рис. 4 представлена температурная зависимость отношения вязкости концентрированного образца к вязкости чистого ПМС-стабилизатора. Ввиду неньютоновских свойств концентрированного образца сравнивались значения вязкости при одном и том же значении сдвиговой скорости  $\dot{\gamma} = 161 \text{ c}^{-1}$  — максимальной скорости измерений при 100°С. В отличие от ПМС-стабилизированной жилкости, сам стабилизатор является классической ньютоновской жидкостью. Как следует из рис. 4, отношение вязкости концентрированного образца к вязкости чистого стабилизатора почти не изменяется с температурой. Небольшое уменьшение отношения вязкостей в середине температурного диапазона вероятно обусловлено изменением показателя псевдопластичности концентрированного образца.

Также была измерена концентрационная зависимость вязкости ПМС-стабилизированной магнитной жидкости. Для этого концентрированный образец последовательно разбавляли олигомером ПЭС, вязкость которого равнялась 3 мПа с при комнатной температуре. Результаты измерений представлены на рис. 5. По оси абсцисс от-



**Рис. 4.** Температурная зависимость вязкости концентрированного образца относительно вязкости ПМСстабилизатора при фиксированной скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 161 \text{ c}^{-1}$ .

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 3 2020



Рис. 5. Зависимость логарифма относительной вязкости концентрированной магнитной жидкости, разбавленной ПЭС, от ее объемной доли  $\beta$  в образце. Штриховая линия — прямая с коэффициентом пропорциональности 4.706.

ложена объемная доля β исходной концентрированной магнитной жидкости в образце, по оси ординат – логарифм отношения вязкости образца к вязкости разбавителя. Полученная зависимость в первом (грубом) приближении может быть аппроксимирована прямой, проходящей через начало координат.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, стандартным методом химического соосаждения синтезирована магнитная жидкость, стабилизированная полидиметилсилоксаном с молекулярной массой 4670. Необходимая для этого активация олигомера ПМС выполнена с помощью янтарного ангидрида. Полученный образец имел намагниченность насыщения 3.88 кА/м и начальную восприимчивость 0.385. Температура отвердевания синтезированной магнитной жидкости, разбавленной в два раза *н*-пентаном, равнялась –95°С.

Путем центрифугирования избыток ПМСстабилизатора был удален и получен концентрированный образец, содержащий только частицы магнетита, покрытые ПМС-стабилизатором. Несмотря на отсутствие базовой несущей жидкости, этот образец сохранял текучесть. Магнитная жидкость, сохраняющая текучесть в отсутствие базовой среды (solvent-free nanofluid), может найти

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 3 2020

применение в различных технических устройствах, таких как подшипники, герметизаторы и т.д.

Концентрированный образец магнитной жидкости проявлял реологические свойства, характерные для неньютоновской псевдопластичной жидкости. Показатель псевдопластичности был близок к единице и немонотонно изменялся с температурой. Температурная зависимость вязкости концентрированного образца практически повторяет зависимость вязкости ПМС-стабилизатора. При разбавлении концентрированной магнитной жидкости маловязким олигомером ПЭС логарифм ее относительной вязкости убывает линейно с ростом объемной доли ПЭС.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/791.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шлиомис М.И. // УФН. 1974. Т. 112. С. 435.
- 2. *Rosensweig R.E.* Ferrohydrodynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- 3. Лебедев А.В. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 431.
- Lebedev A.V., Lysenko S.N. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 1198.
- 5. Elmore W.C. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 309.
- 6. Бибик Е.Е., Лавров И.С. А.С. № 457666 СССР, МКИ СОІG 49/08, 1974.
- Bean C.P., Jacobs I.S. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 1448.
- Kaiser R., Mishkolczy G. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 1064.
- 9. Бибик Е.Е., Матыгуллин Б.Я., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. // Магнитная гидродинамика. 1973. № 1. С. 68.
- 10. Chantrell R.W., Popplewell J., Charles S.R. // IEEE Trans. Mag. 1978. V. MAG-14. P. 975.
- 11. *Диканский Ю.И.* // Магнитная гидродинамика. 1984. № 1. С. 123.
- Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 161. P. 94.
- 13. Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Радионов А.В., Ефремов Д.В. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 207.
- 14. Лебедев А.В. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 78.
- Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. P. 2007.
- Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. С. 844.
- 17. *Wang Y., Yao D., Zheng Y. //* Adv. Compos. Hybrid Mater. 2019. V. 2. P. 608.