

УДК 544.77.032.12

## О ПРИЧИНАХ ОБРАТИМОГО АГРЕГИРОВАНИЯ МАГНЕТИТОВЫХ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ ПРИ ИХ РАЗБАВЛЕНИИ ЧИСТЫМ НОСИТЕЛЕМ В НУЛЕВОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2022 г. А. С. Иванов\*

*“Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук” – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, ул. Академика Королева, 1, Пермь, Пермский край, 614000 Россия*

\*e-mail: lesnichiy@icmm.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Экспериментально и численно исследуется причина обратимого агрегирования коллоидных частиц в магнитных жидкостях вида “магнетит–олеиновая кислота–керосин”, вызванного разбавлением чистой жидкостью–носителем в нулевом магнитном поле. Проверяется предположение о присоединении молекул олеиновой кислоты к поверхности магнетитовых частиц посредством как ковалентной, так и водородной связи. Выполнено численное моделирование, позволяющее оценить характерные значения энергии химической связи в обоих случаях. Гравиметрическим методом анализируются осадки частиц, полученные либо после обратимой флокуляции, вызванной избытком коагулянта при комнатной температуре, либо после необратимой флокуляции, вызванной длительным кипячением в ацетоне при 100°C. Экспериментально показано, что в лабораторных и коммерческих феррожидкостях присутствует заметная (несколько процентов) доля молекул олеиновой кислоты, адсорбированных посредством водородной связи. Результаты косвенно подтверждают гипотезу о динамических дефектах в защитных оболочках коллоидных частиц, объясняют их обратимое агрегирование, а также природу агрегатов квазисферической формы.

DOI: 10.31857/S0023291222600274

### ВВЕДЕНИЕ

Феррожидкости (ФЖ) – это коллоиды ферро- и ферромагнитных материалов в немагнитных жидкостях–носителях [1, 2]. Коллоидные частицы (кристаллики с эффективными диаметрами  $d$  от 3 до 20 нм) стабилизируются либо двойным электрическим слоем (ДЭС), либо слоем молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ). Несмотря на стабилизацию, в ФЖ экспериментально наблюдается агрегирование частиц, влияющее на ее коллоидную стабильность, магнитные свойства, реологию и т.д. Агрегирование бывает обратимым и необратимым. Пример обратимого агрегирования – магнитоуправляемый фазовый переход [3], когда частицы объединяются в концентрированные агрегаты размером до 1 мм. После отключения магнитного поля агрегаты полностью перепитизируются. Другой способ [4] заключается в добавлении полярной жидкости (коагулянта) к ФЖ с неполярным носителем, что используется для замены последнего. Коагулянтом может быть также неполярная жидкость, если ее диэлектрическая проницаемость больше, чем у носителя [5], что уве-

личивает силу межчастичного Ван-дер-Ваальсова притяжения [6].

Помимо макроскопических эффектов, в ФЖ наблюдаются наноскопические процессы объединения частиц в цепочечные и квазисферические агрегаты, содержащие от нескольких единиц до нескольких десятков частиц. Формирование цепочек объясняется диполь-дипольным взаимодействием частиц, в то время как природа квазисферических агрегатов не объяснена. Тем не менее, известны различные по тематикам экспериментальные исследования (i) температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости [7], (ii) динамического светорассеяния [8], (iii) магнитофореза и диффузии частиц [9, 10] в ФЖ, авторы которых независимо друг от друга пришли к общему выводу: эксперименты можно объяснить теоретически только в рамках двухфракционной модели. Последняя описывает состав ФЖ как совокупность одиночных частиц с  $d \approx 10$  нм (1-ая фракция), и квазисферических (т.е. нечувствительных к мгновенному распределению магнитных моментов частиц в пространстве) агрегатов с  $d \approx 100$  нм (2-ая фракция). Образование квазисферических

агрегатов объясняется гипотезой о дефектах защитных оболочек. Частицы являются несферическими наноразмерными кристалликами [11], чья граненая поверхность не может равномерно покрываться ПАВ. Локальные участки поверхности (где молекул ПАВ меньше среднего) можно трактовать как дефекты оболочки. Частицы с дефектами оболочек взаимно ориентируются, образуя казисферический агрегат, экранирующий все дефекты внутри себя. Эта гипотеза имеет существенный недостаток: крупные агрегаты должны выпадать в осадок, особенно в разбавленных коллоидах. Объяснение этого противоречия предложено в работе [12], посвященной экспериментальному исследованию распределения частиц по размерам с помощью метода динамического рассеяния света. Было показано, что квазисферические агрегаты ( $10^2$ – $10^3$  нм в диаметре) образуются в ФЖ сразу после ее разбавления чистым носителем (керосином), однако спустя 2–4 дня новообразовавшиеся агрегаты пептизируются. Другими словами, было показано, что формирование наноскопических агрегатов тоже является динамическим обратимым процессом. Это явление хорошо известно экспериментаторам: у лабораторных ФЖ оно проявляется сильнее, у более качественных промышленных ФЖ – менее выражено. На практике экспериментаторы стараются разбавлять концентрированные ФЖ 1–2% раствором ПАВ в носителе, – это предотвращает негативные последствия разбавления чистым носителем. Полезные свойства избытка ПАВ известны с 1980-х [13], однако механизм влияния свободного ПАВ на устойчивость ФЖ был неизвестен [14]. В 1990е было установлено, что ФЖ стабильна только в определенном диапазоне избыточных концентраций ПАВ. Высокие концентрации (более 10–15%), наоборот, вредят стабилизации. ПАВ становится коагулянтном [5], что приводит к слипанию частиц в квазитвердые агрегаты с собственным ненулевым магнитным моментом [15, 16].

Целью предлагаемой работы является экспериментальное и численное исследование причин обратимого агрегирования коллоидных частиц в ФЖ, основанное на анализе энергии химической связи между частицей (магнетитом) и ПАВ (олеиновой кислотой). Высказывается и обосновывается предположение, объясняющее появление свободных молекул ПАВ после разбавления МЖ чистым носителем и, следовательно, влияние свободного ПАВ на устойчивость МЖ. Исследуются классические ФЖ вида “магнетит–олеиновая кислота–керосин”, так как они доступны и хорошо описаны в литературе.

### ОСНОВНАЯ ГИПОТЕЗА

Вначале детализируем объект исследования – поверхность магнетитовых частиц, синтезированной

методом химического осаждения [17, 18], с прикрепленными молекулами ПАВ. Формула магнетита  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ , а его элементарная ячейка содержит 8 таких молекул: 32 аниона  $\text{O}^{2-}$ , 8 катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях и по 8 катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических позициях [19]. Последние обмениваются электронами [20], поэтому точное расположение  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалле неизвестно. Более того, атомы на поверхности частицы участвуют в окислительно-восстановительных реакциях [21], что изменяет соотношение  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  от 1 : 2 до 1 : 1.5 [22]. Сразу после осаждения поверхность частиц покрыта группами OH, что используется в синтезе частиц с ДЭС [22, 23]. Учитывая сказанное, поверхность частицы до стабилизации можно формально изображать совокупностью анионов кислорода и катионов железа (без указания их степени окисления) с гидроксильными группами.

Следующая стадия приготовления частиц – это хемосорбция молекул ПАВ [24–26] на поверхность магнетита. Выбор ПАВ является ключевым решением при производстве ФЖ и часто является коммерческой тайной. В нашем случае используется олеиновая кислота  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ .

Основная гипотеза предлагаемой работы заключается в том, что существует два способа хемосорбции олеиновой кислоты. Первый вариант (основной) заключается в присоединении ПАВ посредством ковалентной связи. При этом от гидроксильной группы (которая к этому моменту находилась на поверхности магнетита) отсоединяется катион  $\text{H}^+$ , а от карбоксильной группы отсоединяется анион  $\text{OH}^-$ , которые образуют  $\text{H}_2\text{O}$ . Энергия ковалентной связи  $E_C \sim 150$ – $400$  кДж/моль [27] велика в сравнении со средней энергией теплового движения молекул при комнатной температуре ( $T = 300$  К)

$$\langle E_T \rangle \approx 3k_b T N_A / 2 \approx 4 \text{ кДж/моль},$$

где  $k_b$  – константа Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро. Второй (гипотетический) вариант заключается в том, что не все OH группы удаляются с магнетита и ПАВ присоединяется посредством водородной связи (H-связи), энергия которой  $E_H \sim 8$ – $40$  кДж/моль [27] ( $E_H \ll E_C$ ). Следующая теоретическая оценка показывает, что в коллоиде существует значительная доля  $dw$  молекул с энергией теплового движения  $\epsilon$ , превышающей энергию H-связи  $\epsilon^*$ . Частично предвосхищая результаты численного моделирования, вычислим  $dw$  для значения  $\epsilon^* = 10$  кДж/моль (что соответствует  $E_H = 4k_b T$ )

$$dw = \int_{\epsilon^*}^{+\infty} F(\epsilon) d\epsilon \approx 4.6\%,$$

$$F(\epsilon) = \frac{2\sqrt{\epsilon/k_b T}}{\sqrt{\pi k_b T}} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_b T}\right),$$
(1)

где  $F(\epsilon)$  – функция распределения Максвелла, справедливая для всех структурных элементов коллоида, включая молекулы ПАВ и жидкости-носителя [1, 28]. Повторяя расчет (1) для значений  $\epsilon^* = 15$  и  $20$  кДж/моль, вычислим монотонное снижение доли молекул  $dw$  до значений  $0.74$  и  $0.11\%$  соответственно.

Оценка (1) показывает, что в коллоиде существует термодинамическое равновесие между закрепленными на частицах посредством Н-связи, и свободными молекулами ПАВ. Это термодинамическое равновесие нарушается, когда ФЖ разбавляется чистым носителем (керосином). Вакантные места на поверхности частиц можно трактовать как дефекты оболочек, способствующие появлению квазисферических агрегатов. Такие объединения частиц не являются жесткими и могут распаться под действием теплового движения [12].

### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Несмотря на выдающиеся результаты, достигнутые за последние 30 лет в вычислительной технике и квантовой химии [29–31], прямое численное моделирование кристалла магнетита диаметром  $10$  нм, покрытого защитной оболочкой из молекул олеиновой кислоты, на сегодняшний день является трудновыполнимой задачей. Все пригодные для вычисления энергии химической связи методы (метод Хартри–Фока, метод функционала плотности, метод Мюллера–Плессе) позволяют исследовать системы, размер которых не может существенно превышать  $100$  “тяжелых” атомов (т.е. любых атомов, кроме Н). В исследовании многоатомных органических соединений помогают полуэмпирические методы, однако разработчики вычислительных пакетов категорически не рекомендуют применять их к соединениям переходных металлов [30, 31] ввиду плохой точности. Как правило, сложность теоретической модели и доступность вычислительных ресурсов (времени) требуют компромиссного подхода. Численное моделирование оказывается результативным, когда от рассматриваемой системы заимствуются только существенные для конкретного исследования характеристики, а все несущественное игнорируется. В предлагаемой работе перед численным моделированием было поставлено два вопроса:

1. Возможно ли присоединение ПАВ к магнетиту двумя видами связи?
2. Чему (приближенно) равна энергия химической связи в обоих случаях?

Учитывая перечисленные ограничения, моделирование выполнялось с помощью программ квантовой химии Avogadro, GAMESS, Spartan не для элементарной ячейки магнетита и олеиновой кислоты, а для более простых соединений: молекул

$Fe_3O_4$  и  $CH_3COOH$ . Выбор уксусной кислоты требует пояснения, так как на практике она не применяется для стабилизации частиц магнетита. Молекула  $CH_3COOH$  короткая ( $0.2$  нм вместо требуемых  $1–2$  нм) и не содержит изгиба – важного для молекул ПАВ свойства, имеющегося у олеиновой кислоты [1, 14]. Однако при этом у молекул уксусной и олеиновой кислот есть общие черты. Во-первых, обе молекулы имеют одинаковую компоновку из двух характерных частей: полярная группа (головка) и неполярная часть (хвост). Во-вторых, полярная группа у них одна и та же – карбоксильная, то есть молекулы имеют общий вид  $R-COOH$ . Так как ПАВ прикрепляется к магнетиту полярной группой, то конкретная структура неполярного хвоста имеет второстепенное значение. Как видно, общие черты у молекул уксусной и олеиновой кислот существеннее их отличий в контексте тех вопросов, которые ставились перед численным моделированием.

Таким образом, исследовалось прикрепление  $CH_3COOH$  к молекуле  $Fe_3O_4$  двумя способами: водородной или ковалентной связью. Согласно рекомендациям разработчиков программ [30, 31] расчет выполнялся в два этапа: сначала полуэмпирическим (приближенным) методом вычислялась равновесная геометрия молекулы – начальное приближение, на основании которого в дальнейшем выполнялся более точный расчет самосогласованного поля молекулы в рамках метода функционала плотности. Сразу воспользоваться вторым методом затруднительно из-за ошибок сходимости вычислений самосогласованного поля.

Равновесная геометрия рассчитывалась для основного (не возбужденного) состояния в рамках стандартной полуэмпирической модели “PM3”, базирующейся на аппроксимации решения Хартри–Фока с известными эмпирическими параметрами, которые значительно упрощают вычисления. После отыскания равновесной геометрии молекулы  $Fe_3O_4$  пространственное расположение атомов фиксировалось (“frozen”) подобно тому как атомы в кристаллической решетке занимают фиксированное положение, чтобы при добавлении любых новых элементов, например, ОН группы, не менялась исходная конфигурация и, соответственно, энергия “кристалла”  $Fe_3O_4$ .

Выбор теоретической модели для вычислений определяется методом и набором базисных функций. В качестве метода использовалась модель функционала плотности “EDF2” и набор базисных Гауссовых функций 6-31G\*, позволяющий описывать гибридизацию атомных орбиталей. Этот набор использует 6 Гауссовых (G) функций для описания внутренних электронных орбиталей (Gaussian type orbital, GTO), а для внешних (валентных) электронов радиальное распределение вероятности описывается двойным дзета-по-

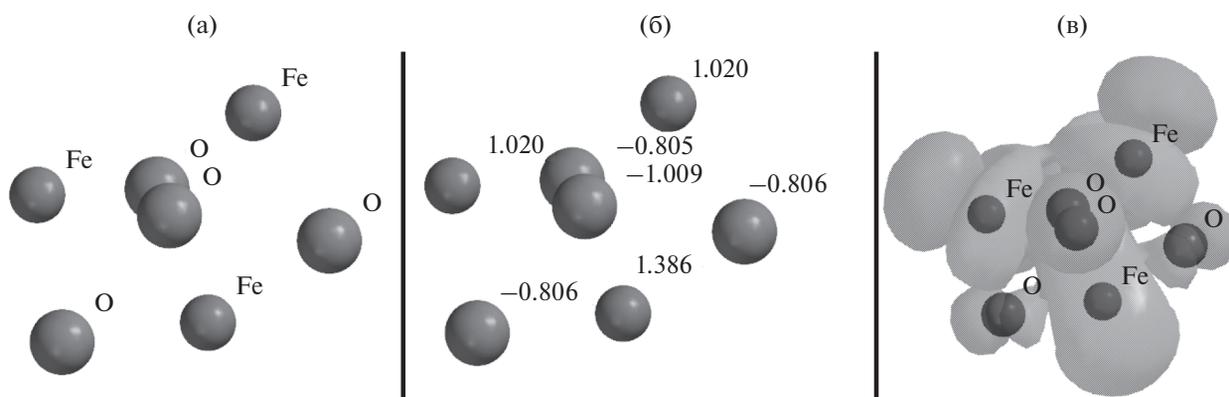


Рис. 1. Пространственное расположение атомов в соединении Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а), их электростатический заряд (б) и облако вероятности нахождения электрона на верхней занятой молекулярной орбитали (в).

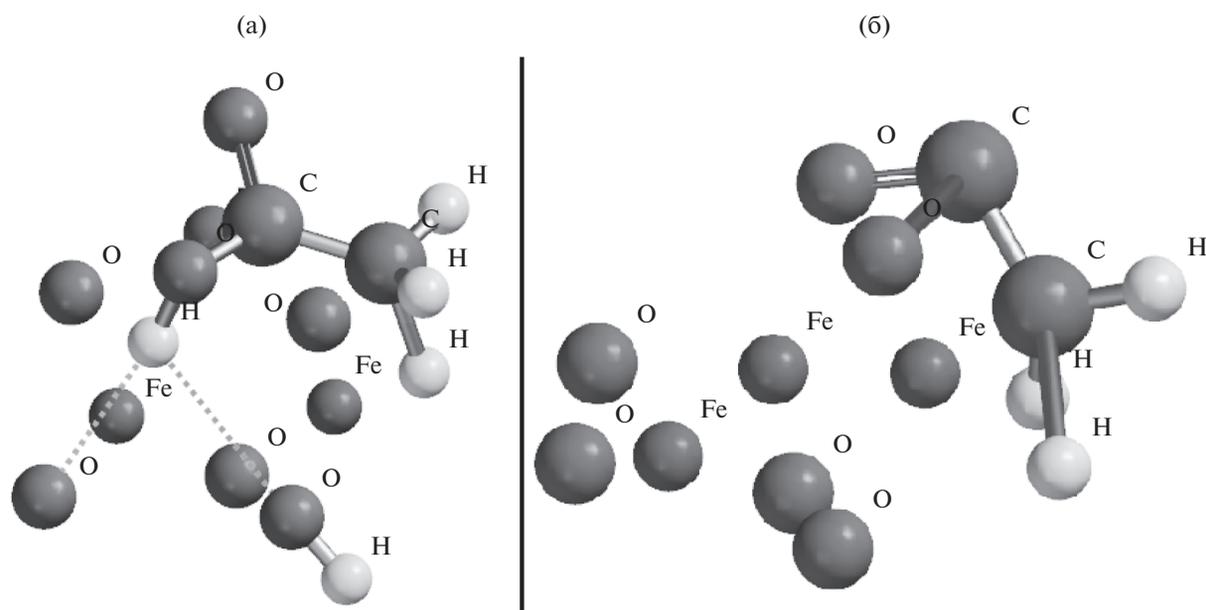


Рис. 2. Соединение Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с гидроксильной группой и молекулой уксусной кислоты посредством (а) водородной связи, обозначенной пунктиром; посредством (б) ковалентной связи после образования молекулы воды (не показана).

тенциалом (два слагаемых которого описываются 3 и 1 GTO соответственно) [32]. Параметру “SCF” присваивалось значение “UNRESTRICTED”, что позволяло вычислять самосогласованное поле молекул с неспаренными электронами (мультиплетность больше 1). В рамках модели функционала плотности вычислительные пакеты позволяют находить термодинамические величины с погрешностью, не превышающей типичную экспериментальную погрешность ( $\approx 6$  кДж/моль) [32]. Результаты численного моделирования приведены на рис. 1, 2.

На рис. 1 показана модель нейтрального соединения Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (число неспаренных электронов  $e_n = 14$ ). Пространственное расположение атомов

показано на рис. 1а, при этом химические связи между ионами не показаны чертами в явном виде, так как ионная связь не является направленной. При этом рис. 1б, на котором названия элементов заменены величинами их электростатических зарядов (в единицах элементарного заряда, равного  $+1.602 \times 10^{-19}$  Кл), показывает, что это не просто совокупность отдельных нейтральных атомов, а их соединение. Дополнительно на 1в показано облако вероятности нахождения электрона на верхней занятой молекулярной орбитали (highest occupied molecular orbital, HOMO), которое охватывает все атомы, что говорит о принадлежности электрона молекуле, а не отдельно взятому атому.

На рис. 2а, 2б показано два варианта связи молекулы уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В первом случае вычислялась связь между нейтральной молекулой  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $e_n = 0$ ) и нейтральным соединением  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с ОН группой ( $e_n = 13$ ). Результатом вычислений является конфигурация системы с Н-связью (показана пунктирными линиями на рис. 2а). Отметим, что обозначенная Н-связь никак не задавалась в исходном конфигурационном файле системы, но была обнаружена в ходе численного моделирования. Это подтверждает правильность высказанного предположения о возможности подобного соединения в реальном коллоиде.

Здесь интересно отметить, что возможность существования системы с Н-связью также имеет косвенное экспериментальное обоснование в работе [33]. Так, при исследовании электрокинетических явлений в ФЖ вида “магнетит–олеиновая кислота–керосин” [33] было обнаружено, что примерно  $10^{-3}$  коллоидных частиц имеют электрический заряд, причем знак заряда отрицательный. В контексте предлагаемой работы этот результат можно трактовать следующим образом. В процессе химического осаждения магнетитовых наночастиц они покрываются гидроксильными группами и выпадают в осадок, который требуется промыть дистиллированной водой, чтобы удалить остатки раствора солей и избытка щелочи. Однако на практике хорошо известно, что при промывке осадка надо контролировать рН раствора, потому что пептизация осадка идет только в щелочной среде. Если переусердствовать и промыть осадок (более двух раз) до образования нейтрального рН, пептизация будет крайне затруднительной, а готовый коллоид будет нестабильным. Сказанное можно интерпретировать следующим образом: в щелочной среде часть групп ОН, покрывающих магнетитовую частицу, отдают ион  $\text{H}^+$  в окружающий раствор. Если при этом добавить в раствор ПАВ, то его молекулы прикрепятся Н-связью, а заряд частицы останется отрицательным. Такое объяснение позволяет непротиворечиво объединить разнородные экспериментальные наблюдения, является, конечно, лишь предположением.

Далее, по аналогии было выполнено моделирование соединения катиона  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$  с анионом  $[\text{Fe}_3\text{O}_5]^-$ . Равновесная конфигурация системы показана на рис. 2б, из которой видно, что исходные молекулы теперь связаны ковалентной связью, и атом кислорода, к которому прикрепляется ПАВ, принципиально неотличим от других атомов О в молекуле  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Помимо вычислений, проиллюстрированных на рис. 2а, 2б, также по отдельности было выполнено моделирование молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Конечная цель моделирования заключалась в вычислении энергии связи,

которая определялась через разность полной энергии продуктов реакции  $E_p$  и полной энергии исходных реагентов  $E_r$

$$E = E_p - E_r = E_{p1} + E_{p2} + \dots - E_{r1} - E_{r2} - \dots \quad (2)$$

Под полной энергией  $E$  молекулы в вычислительных пакетах понимается энергия гипотетической реакции, в результате которой из совокупности отдельных (изолированных) ядер и электронов образуется молекула. Полная энергия всегда будет отрицательной (экзотермическая реакция), либо положительной (эндотермическая реакция). В нашем случае энергия связи была всегда отрицательна, что говорит о том, что образование соединений, показанных на рис. 1, 2 является энергетически выгодным.

Итак, в соответствии с (2) было получено следующее оценочное значение для энергии ковалентной связи  $E_C = 220$  кДж/моль. Энергия Н-связи для системы, изображенной на рис. 2а, равна  $E_H = 10$  кДж/моль. Если же система состоит из нейтральной молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и аниона  $[\text{Fe}_3\text{O}_5]^-$  (такой вариант описан выше), то энергия Н-связи возрастает до  $E_H = 25$  кДж/моль.

Подведем краткий итог. Численное моделирование качественно показывает возможность появления как ковалентной, так и водородной связи при хемосорбции карбоновых кислот на поверхности магнетитовых частиц. Полученные значения для энергий ковалентной и водородной связи не противоречат известным данным [27].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предложенная гипотеза проверялась экспериментально. С помощью гравиметрического метода исследовалась массовая доля оболочек ПАВ в сухих осадках коллоидных частиц, извлеченных из 4 различных образцов ФЖ. Первый образец MF1 вида “магнетит–олеиновая кислота–керосин” был изготовлен в АО “НИПИгазпереработка” (г. Краснодар, Россия) в 1980х. Второй образец MF2 вида “магнетит–олеиновая кислота–трансформаторное масло” был изготовлен в “Проблемной научно-исследовательской лаборатории прикладной феррогидродинамики” (Ивановский Государственный Энергетический Университет им. В.И. Ленина, г. Иваново, Россия) в 2007 году. Третий и четвертый образцы MF3, MF4 вида “магнетит–олеиновая кислота–керосин” были изготовлены автором в лаборатории “Динамики дисперсных систем” (ИМСС УрО РАН, г. Пермь, Россия) в 2019 г. При этом образец MF4 получался из MF3 после его длительного прогрева (при  $T = 100^\circ\text{C}$ ) на водяной бане при интенсивном перемешивании. Роль и влияние этого технологического процесса на свойства ФЖ обсуждаются ни-

**Таблица 1.** Параметры четырех образцов ФЖ. Относительные изменения масс  $\Delta m/m_0$  определены гравиметрическим методом. Параметры Г-распределения частиц по размерам ( $x_0$ ,  $\alpha$ ), средний диаметр  $\langle x \rangle$  и средняя площадь  $\langle S \rangle$  частиц

ФЖ	$\Delta m/m_0$ , % (I)	$\Delta m/m_0$ , % (II)	$((I)-(II))/(I)$ , %	$x_0$ , нм	$\alpha$	$\langle x \rangle$ , нм	$\langle S \rangle/\pi$ , нм <sup>2</sup>
MF1	$17.2 \pm 0.5$	$16.0 \pm 0.2$	7.0	0.60	13.7	8.2	83
MF2	$15.1 \pm 0.1$	$14.7 \pm 0.3$	2.6	1.15	6.17	8.2	77
MF3	$15.7 \pm 0.2$	$7.9 \pm 0.1$	49.7	1.01	7.4	8.5	80
MF4	$15.9 \pm 0.2$	$15.7 \pm 0.6$	1.3	1.01	7.4	8.5	80

же. Все исследованные образцы обнаруживали хорошую коллоидную стабильность в других лабораторных исследованиях, не давали осадка из коллоидных частиц на стенках контейнеров под действием внешнего магнитного поля и в его отсутствие, в этих образцах не наблюдалось квазитвердых намагнитченных агрегатов [15].

Информация о дисперсном составе образцов (параметры функции распределения  $f(x)$  частиц по диаметрам магнитного ядра  $x$ ) была получена с помощью стандартного магнитогранулометрического анализа [34]. Так как анализ использует модельное представление о Г-функции в качестве  $f(x)$ , то двух соответствующих параметров  $x_0$  и  $\alpha$  достаточно для вычисления любых гранулометрических данных по формуле

$$\langle x^n \rangle = x_0^n (\alpha + 1)(\alpha + 2) \dots (\alpha + n). \quad (3)$$

Например, средний диаметр частиц равен  $\langle x \rangle = x_0(\alpha + 1)$ , а средняя площадь поверхности одной частицы  $\langle S \rangle = \pi x_0^2 (\alpha + 1)(\alpha + 2)$ . Судя по данным в таблице, все образцы являются типичными ФЖ, пригодными для промышленного применения, с почти одинаковыми значениями среднего диаметра  $\langle x \rangle$  частиц. Основное отличие образцов заключается в ширине распределения  $f(x)$ , которое зависит от параметров  $x_0$  и  $\alpha$ , влияющих на среднюю площадь поверхности одной коллоидной частицы, что определяет относительный вклад молекул ПАВ в ее массу.

Каждый образец ФЖ исследовался согласно протоколу, состоящему из следующих последовательных шагов:

1. Приготовление первого контрольного образца (I) — осадка коллоидных частиц (~6 мл), полученного из исходного образца ФЖ с помощью обратимой флокуляции [4], вызванной избытком изопропилового спирта при комнатной  $T \approx 20^\circ\text{C}$ . При этом предполагается, что к осажженным магнетитовым частицам молекулы ПАВ остаются прикрепленными посредством обеих (ковалентной и водородной) связей. Свободные молекулы ПАВ, изначально пребывавшие в жидкости-носителе, удаляются (сливаются) вместе с носителем и спиртом.

2. Приготовление второго контрольного образца (II) из половины (~3 мл) первого образца (I). Образец (II) дополнительно кипятился в ацетоне при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Для этой цели использовался самодельный сосуд высокого давления, так как давление насыщенных паров ацетона при  $100^\circ\text{C}$  равняется примерно 3.7 атм. После этого осадок дополнительно промывался чистым ацетоном, чтобы удалить свободные молекулы олеиновой кислоты. При этом предполагается, что на магнетитовых частицах остаются только те молекулы ПАВ, которые прикреплены ковалентной связью, а молекулы олеиновой кислоты с Н-связью удаляются.

3. Высушивание полученных осадков частиц в 4–6 фарфоровых тиглях, в муфельной печи с открытой дверцей при температуре около  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  в течение 5–8 часов с целью удаления остатков несущей и промывочной жидкостей. После охлаждения образцов в эксикаторе измерялась исходная масса сухого осадка ( $m_0 \approx 1.5$  г) на аналитических весах ВЛА-200г-М. Сушка прекращалась после того как значение  $m_0$  совпадало с измерением, полученным на предыдущем цикле сушки.

4. Прокаливание высушенных образцов в закрытых тиглях на огне газовой горелки в течение 20 мин с целью сжигания олеиновой кислоты. После этого каждый тигель с прокаленным магнетитовым порошком остужался в эксикаторе и взвешивался на аналитических весах. Прокаливание повторялось (3–4 раза) до тех пор, пока вес тиглей с порошком не переставал меняться.

Гравиметрический метод позволяет определить относительное уменьшение массы (I) и (II) контрольных образцов порошка  $\Delta m/m_0$  для каждого из четырех исследованных ФЖ. Как видно из таблицы, уменьшение массы за счет сжигания органических молекул ПАВ составляет около 15–17%, что хорошо согласуется с известными данными [14] для магнетитовых ФЖ на углеводородных основах. Сравнение результатов для (I) и (II) серии образцов позволяет оценить доли молекул ПАВ, присоединенных ковалентной и водородной связями, соответственно. Полученные результаты (см. табл. 1) для образцов MF1, MF2 и MF4 свидетельствуют о том, что в ФЖ присутствует значи-

тельная (несколько процентов) доля молекул ПАВ, адсорбированных посредством слабой Н-связи, способной разорваться в результате теплового движения молекул. Аномально высокое значение (около 50%) продемонстрировал “сырой” образец ФЖ MF3, приготовленный по технологии, описанной в [18]. Этот образец содержал большое количество молекул ПАВ, закрепленных посредством слабой Н-связи, потому что он не подвергался необходимой технологической процедуре прогрева. В монографиях, посвященных свойствам и синтезу ФЖ [1, 18] самый ответственный этап приготовления ФЖ – этап пептизации коллоидного магнетита в присутствии органического растворителя и ПАВ рекомендуется проводить при подогреве. При этом в [1] не указывается конкретное значение температуры подогрева, а в [18] четко указывается (очевидно, заниженная) температура 60–70°C, при которой необходимо производить пептизацию. В лаконичной статье [25] проф. Е.Е. Бибик указывает на принципиальную необходимость прогрева ФЖ на финальной стадии приготовления до 90–110°C при постоянном перемешивании. К аналогичному выводу (необходимость прогрева ФЖ до 90°C) приходят авторы патента [17]. Отметим, что и в [17], и в [25] цель прогрева ФЖ объясняется необходимостью удаления остатков жидкости-носителя, в которой приготавливался раствор солей железа (в [17] и в нашем случае – воды, а в [25] – толуола). В контексте предлагаемой работы прогрев ФЖ обретает иной смысловой акцент: это помогает закрепить ПАВ на поверхности частиц посредством прочной ковалентной связи, а удаление остатков растворителя (воды) оказывается полезным “побочным” следствием прогрева. Принимая во внимание сказанное, образец MF3 прогревался при постоянном перемешивании на водяной бане ( $T = 100^\circ\text{C}$ ) в течение 4 ч (с периодическим, раз в час, – добавлением чистого керосина взамен испарившегося). Влияние времени прогрева ФЖ на ее качество не исследовалось. Интервал в 4 ч был выбран заведомо избыточным, однако позволил получить хороший результат: как видно (см. табл. 1), прогрев позволил значительно улучшить показатели “сырой” ФЖ MF3 до показателей образца MF2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель работы заключалась в объяснении причин обратимого агрегирования коллоидных частиц, наблюдаемого экспериментально при разбавлении магнитной жидкости чистым носителем в нулевом магнитном поле. Разбавление ФЖ чистым неполярным носителем представляется ничтожной причиной, которая, тем не менее, приводит к отсоединению ПАВ от поверхности частиц, что свидетельствует о слабой энергии их химической связи. Это в свою очередь противо-

речит известным теоретическим оценкам энергии хемосорбции ПАВ ( $\approx 40k_b T$ ). Данное противоречие содержит одновременно и описание проблемы и ключ к ее разрешению. Работа основывается на предположении о присоединении молекул ПАВ к поверхности частиц посредством двух видов связи: сильной (ковалентной) и слабой (водородной). Численное моделирование подтвердило возможность образования обоих типов связи и позволило оценить характерные значения энергии связи в обоих случаях. Экспериментально показано, что в ФЖ присутствует заметная (несколько процентов) доля молекул ПАВ, присоединенных к частицам посредством слабой (водородной) связи, способной разорваться в результате теплового движения. Полученные результаты косвенно подтверждают гипотезу о динамических дефектах в защитных оболочках коллоидных частиц, объясняют обратимое агрегирование и природу квазисферических агрегатов частиц. В контексте предлагаемой работы получила очередное подтверждение мысль, высказывавшаяся проф. Е.Е. Бибиком на заре становления науки о магнитных жидкостях: прогрев на финальной стадии приготовления ФЖ до температуры порядка 100°C значительно улучшает ее коллоидную стабильность, потому что позволяет закрепить молекулы ПАВ на частицах магнетита посредством сильной (ковалентной) химической связи.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен химику С.Н. Лысенко из Института технической химии УрО РАН (г. Пермь, Россия) за полезное обсуждение материала.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розенцвейг Р.* Феррогидродинамика. Москва: Мир, 1989.
2. *Шлиомис М.И.* Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112. С. 427–458.
3. *Hayes C.-F.* Observation of association in ferromagnetic colloid // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 52. № 2. P. 239–243.
4. *Rosensweig R.E.* Method of substituting one ferrofluid solvent for another. United States Patent 3,531,413.
5. *Lopez-Lopez M.T., Duran J., Delgado A.V., Gonzalez-Caballero F.* Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different non-polar carriers // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 291. № 1. P. 144–151.
6. *Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Общая теория ван-дер-Ваальсовых сил // УФН. 1961. Т. 73. С. 381–422.

7. *Лахтина Е.В., Пшеничников А.Ф.* Дисперсия магнитной восприимчивости и микроструктура магнитной жидкости // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 3. С. 327–337.
8. *Дроздова В.И., Скибин Ю.Н., Шагрова Г.В.* Исследование структуры разбавленных магнитных жидкостей по анизотропному светорассеянию // Магнитная гидродинамика. 1987. Т. 23. № 2. С. 63–66.
9. *Ivanov A.S., Pshenichnikov A.F.* Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids // J. Magn. Magn. Mat. 2010. V. 322. № 17. P. 2575–2580.
10. *Pshenichnikov A.F., Ivanov A.S.* Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids // Phys. Rev. E. 2012. V. 86. № 5. P. 051401–11.
11. *Si S., Li C., Wang X., Yu D., Peng Q., Li Y.* Magnetic monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // Crystal Growth and Design. 2005. V. 5. № 2. P. 391–393.
12. *Yerin C.V.* Particles size distribution in diluted magnetic fluids // J. Magn. Magn. Mat. 2017. V. 431. P. 27–29.
13. *Матусевич Н.П., Рахуба В.К.* Получение магнитных жидкостей методом пептизации // Гидродинамика и теплофизика магнитных жидкостей. — Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. Саласпилс, 1980. С. 21–28.
14. *Фертман В.Е.* Магнитные жидкости. Справочное пособие. Минск: “Вышэйшая школа”, 1988.
15. *Диканский Ю.И., Балабанов К.А., Борисенко О.В., Киселев В.В.* Магнитное упорядочение в магнитной жидкости с квазитвердыми агрегатами // Магнитная гидродинамика. 1997. Т. 33. № 2. С. 243–245.
16. *Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закинян Р.Г., Нечаева О.А., Гладких Д.В.* О возможности структурного и магнитного упорядочения в магнитных коллоидах // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 2. С. 1–6.
17. *Reimers G.W., Khalafalla S.E.* Production of magnetic fluids by peptization techniques. United States Patent 3,843,540, 22. 10. 1974.
18. *Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. Москва: Химия, 1989.
19. *Bragg W.H.* The structure of the spinel group of crystals // Philosophical Magazine. 1915. V. 30. № 176. P. 305–315.
20. *Fernandez-Pacheco A.* Studies of nanoconstrictions, nanowires and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films electrical conduction and magnetic properties. Fabrication by focused electron/ion beam. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011.
21. *Jolivet J.P., Tronc E., Barbe C., Livage J.* Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide silver ion reduction in aqueous medium // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 138. № 2. P. 465–472.
22. *Massart R.* Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE Transactions on Magnetics. 1981. V. 17. № 2. P. 1247–1248.
23. *Bacri J.-C., Perzynski R., Salin D., Cabuil V., Massart R.* Ionic ferrofluids: a crossing of chemistry and physics // J. Magn. Mang. Mat. 1990. V. 85. № 1–3. P. 27–32.
24. *Elmore W.C.* Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 309–310.
25. *Бибук Е.Е.* Приготовление феррожидкости // Коллоидный журнал. 1973. Т. 35. № 6. С. 1141–1142.
26. *Charles S.W.* The Preparation of Magnetic fluids. Ferrofluids. Lecture Notes in Physics. P. 3–18. Berlin: Springer, 2002.
27. *Глинка Н.Л.* Общая химия. Л.: “Химия”, 1978.
28. *Сивухин Д.В.* Курс общей физики. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
29. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* General atomic and molecular electronic structure system // Journal of Computational Chemistry. 1993. V. 14. № 11. P. 1347–1363.
30. *Gordon M.S., Schmidt M.W.* Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later / Theory and Applications of Computational Chemistry. Elsevier. 2005. P. 1167–1189.
31. *Shao Y., Molnar L.F., Jung Y., Kussmann J., Ochsenfeld C., Brown S.T.* Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V. 8. P. 3172–3191.
32. *Hehre W.J.* A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations. Irvine CA: Wavefunction, Inc., 2003.
33. *Закинян А.Р., Верега Ж.Г., Борисенко О.В.* Электрокинетические явления в магнитной жидкости на основе керосина // Журнал технической физики. 2012. Т. 82. № 3. С. 30–36.
34. *Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V.* Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids // J. Magn. Magn. Mat. 1996. V. 161. P. 94–102.