

Структура магнитной жидкости магнетит—олеиновая кислота—декалин с избытком кислоты по данным малоуглового рассеяния нейтронов

© А.В. Нагорный^{1,2}, В.И. Петренко^{1,2}, Л.А. Булавин², М.В. Авдеев¹, L. Almásy³, L. Rosta³, В.Л. Аксенов^{4,1}

¹ Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

² Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
Киев, Украина

³ Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Center for Physics HAS,
Budapest, Hungary

⁴ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“,
Гатчина, Россия

E-mail: avnagorny@jinr.ru

Посредством малоуглового рассеяния нейтронов определены структурные параметры магнитной жидкости магнетит—олеиновая кислота—декалин при различном избытке олеиновой кислоты (до 25 vol.%). Из сравнения поведения олеиновой кислоты в магнитной жидкости и в чистом растворителе (декалине) сделан вывод об изменении взаимодействия между молекулами свободного (неадсорбированного) поверхностно-активного вещества в присутствии магнитных наночастиц. Тем не менее, система остается стабильной и не обнаруживает агрегатов ни магнитных наночастиц, ни свободной олеиновой кислоты. Проведено сравнение полученных результатов с ранее представленными данными для аналогичных магнитных жидкостей на основе бензола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-00649-а, 12-02-12063-офи_м). This work is based on experiments performed at the Swiss spallation neutron source SINQ, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland. This work was supported by project KMR12-1-2012-0226 granted by the National Development Agency (NDA) of Hungary.

1. Введение

Магнитными жидкостями (МЖ) называют коллоидные растворы магнитных наночастиц (размер около 10 nm), стабилизированных при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ). Изучение структуры данных систем имеет как фундаментальный, так и прикладной интерес [1–3].

Нанометровый размер магнитных частиц в МЖ, с одной стороны, обуславливает их седиментационную устойчивость, а с другой стороны, определяет однодоменное состояние их намагниченности, что приводит к практически суперпарамагнитному поведению МЖ с точки зрения магнитных свойств. Из-за магнитного и Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между частицами, способствующих образованию агрегатов, необходимо проводить стабилизацию МЖ, в частности с помощью адсорбционных слоев ПАВ на поверхности магнитных наночастиц. Агрегационная устойчивость МЖ существенным образом определяется взаимодействием ПАВ с растворителем, поэтому одним из важных факторов, влияющих на стабильность МЖ, является концентрация молекул ПАВ в растворе. На практике подбирается оптимальное значение количества ПАВ в МЖ, при котором наблюдается наилучшая агрегационная устойчивость системы. Настоящая работа выполнена в рамках систематического изучения влияния избытка ПАВ относительно такого оптимума на структуру различных классов МЖ [4–8].

Целью работы является изучение влияния избытка ПАВ на стабильность МЖ на основе неполярного растворителя с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Для исследования была использована система магнетит—олеиновая кислота—декалин с разным содержанием избытка ПАВ (олеиновая кислота). При оптимальном количестве ПАВ (приблизительно 1 : 1 в отношении объемных долей магнетита и ОК) данная жидкость является классическим примером высокостабильной МЖ. Для создания максимального нейтронного контраста между молекулами ОК и растворителем был использован дейтерированный декалин, что, в то же время, снизило некогерентный фон от растворителя. В работе представлен анализ экспериментальных данных МУРН для ОК в объеме МЖ и чистых растворов ОК в декалине с целью получения информации о возможной агрегации молекул ПАВ в системе и определения характера взаимодействия между молекулами ОК в жидкости. По сравнению с предыдущими данными для аналогичных МЖ на основе бензола [4–6], здесь молекулы растворителя обладают большим объемом и анизотропией, что может проявляться в изучаемых эффектах взаимодействия различных компонент.

2. Эксперимент

Магнитная жидкость магнетит—олеиновая кислота—декалин с содержанием магнитного материала $\varphi_m = 7\%$

(по объему) и химически чистая олеиновая кислота были предоставлены Центром фундаментальных и прикладных технических исследований, отделение Тимишоары Академии наук Румынии (Center of Fundamental and Advanced Technical Research, Timisoara Branch of Romanian Academy of Sciences). При оптимальной стабилизации данного типа МЖ практически все молекулы ПАВ, находящиеся в растворе, адсорбируются на поверхности магнитных наночастиц, т.е. концентрация свободного неадсорбированного ПАВ в объеме МЖ предельно мала [9,10]. Приготовление образцов с избытком ПАВ для исследований осуществлялось добавлением определенного количества ОК (до 25% по объему) и дейтерированного декалина в начальную концентрированную МЖ. Для исключения влияния структурного фактора все конечные образцы были разбавлены до одной концентрации $\varphi_m = 0.75 \text{ vol.}\%$. Растворы ОК в отсутствие магнитных частиц были получены путем растворения кислоты в D-декалине при воздействии ультразвука. Объемные концентрации ПАВ в чистых растворах ОК в D-декалине составили 5–30% по объему.

Эксперименты МУРН на МЖ были выполнены на установке SANS-II Лаборатории нейтронного рассеяния института Пауля Шеррера (LNS of the Paul Scherrer Institute), Виллиген, Швейцария. Спектры МУРН чистых растворов ОК в D-декалине были получены на установке Yellow Submarine в Будапештском нейтронном центре (Budapest Neutron Center), Венгрия. Дифференциальное сечение рассеяния на единицу объема образца (интенсивность рассеяния $(d\sigma/d\Omega)/V_{\text{sample}} = I(q)$) было измерено как функция модуля вектора рассеяния $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, где λ — длина волны нейтрона и θ — угол рассеяния. Измерения проводились при температуре 25°C. Из первичных кривых вычитался фон, рассеяние от буфера ($\text{C}_{10}\text{D}_{18}$) и пустой кюветы. Калибровка выполнялась на 1 мм-кювету с водой.

Полученные экспериментальные кривые МУРН для МЖ с избытком ОК обрабатывались аналогично для МЖ на бензоле [4,5]. Интенсивность рассеяния аппроксимировалась формулой

$$I(q) = \frac{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} Dn(r)[V(r)F(qr) + \eta V(r + \delta)F(q(r + \delta))]^2 dr}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} Dn(r)[V(r) + \eta V(r + \delta)]^2 dr} + I(0)_S \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) + I_{bkg}, \quad (1)$$

где $I(0) = n(\rho_0 - \rho_1)^2 V^2$ — интенсивность рассеяния в нулевой угол; n — концентрация частиц в МЖ; параметр $\eta = (\rho_1 - \rho_s)/(\rho_0 - \rho_1)$ определяется плотностью длины рассеяния магнитного ядра, ρ_0 , оболочки ПАВ, ρ_1 , и жидкой среды, ρ_s ; $V(r) = (4/3)\pi r^3$ — объем сферы радиуса r ; δ — толщина стабилизационной оболочки

ПАВ; $F(qr) = 3(\sin(qr) - qr \cos(qr))/(qr)^3$ — форм-фактор сферы радиуса r ; $Dn(r) = \exp(-\ln(r/R_0)^2/2S^2)/Sr\sqrt{2\pi}$ — функция логнормального распределения по размерам с характерным радиусом R_0 и стандартным отклонением S ; R_{\min} и R_{\max} — минимальные и максимальные размеры магнетитовых частиц в жидкости; $I(0)_S$ — интенсивность рассеяния в нулевой угол для свободных молекул олеиновой кислоты в жидкости; R_g — радиус инерции ОК в декалине; I_{bkg} — остаточный некогерентный фон. В выражении (1) первый член описывает рассеяние на полидисперсных наночастицах сферической формы со структурой „ядро–оболочка“, второй член соответствует рассеянию на свободных частицах ОК в МЖ, который в виду малости молекул ($\sim 2 \text{ nm}$) представлен формулой Гинье. В первом приближении магнитным рассеянием в выражении (1) пренебрегли.

Аппроксимация экспериментальных данных для образцов МЖ без избытка ОК (рис. 1, а) осуществлялась согласно выражению (1), в котором второе слагаемое заведомо опускалось. В этом случае определялись параметры распределения по размерам R_0 и S , а также толщина оболочки ПАВ δ . Для последующих образцов, которые содержали соответствующие количества избытка кислоты в объеме МЖ, эти параметры фиксировались и определялись интегральные параметры молекул ОК ($I(0)_S$ и R_g). При описании данных МУРН на растворах ОК в декалине (в отсутствие магнитных частиц), использовалась аппроксимация Гинье

$$I(q) = I(0) \exp(-q^2 R_g^2/3) + I_{bkg}. \quad (2)$$

Анализируя зависимость изменения интегральных параметров (интенсивности рассеяния в нулевой угол и радиуса инерции) свободной олеиновой кислоты в МЖ и чистом растворителе (декалине) от концентрации, можно оценить характер эффективного взаимодействия между молекулами ОК. Как было показано ранее [11–13], для малых молекул в растворах концентрационная зависимость интенсивности рассеяния в нулевой угол может быть записана в виде

$$I(0)/\Phi \approx C(1 + \Phi B), \quad (3)$$

где Φ — объемная доля молекул в растворе, C — постоянная, связанная с объемом частиц, B — безразмерный аналог второго вириального коэффициента в парном потенциале взаимодействия. Знак параметра B указывает на характер взаимодействия: притяжение, если $B > 0$, и отталкивание, если $B < 0$. К примеру, для потенциала твердых сфер (только отталкивание) $B = -8$ [11]. Аналогичное выражение для концентрационной зависимости наблюдаемого радиуса инерции имеет вид

$$R_g^2 \approx R_{g0}^2 + \Phi B P^2 / (1 + B\Phi), \quad (4)$$

где R_{g0} — действительный радиус инерции молекулы, P^2 — квадрат расстояния на котором две частицы в растворе коррелируют.

Структурные параметры МЖ при разном избытке ПАВ согласно модели (1)

Избыток ПАВ, vol.%	$I(0), \text{cm}^{-1}$		η		$I(0)_s,$ cm^{-1}	$R_g,$ nm
	Эксперимент	Модель	Эксперимент	Модель		
0	22.5(2)	21.2	-1.07(4)	-0.92	-	-
5	21.5(3)	20.6	-0.98(1)	-0.88	0.28(2)	0.76(7)
7	16.9(1)	16.1	-0.90(1)	-0.86	0.32(2)	0.74(5)
10	15.3(1)	15.0	-0.87(1)	-0.83	0.40(4)	0.7(1)
15	9.7(1)	10.0	-0.81(1)	-0.78	0.60(5)	0.7(1)
20	8.7(1)	9.2	-0.78(1)	-0.74	0.6(1)	0.7(1)
25	4.9(2)	5.6	-0.72(6)	-0.69	0.6(2)	0.8(1)

3. Результаты и их обсуждение

Экспериментальные кривые для магнитной жидкости с 0.75% содержанием магнетита представлены на рис. 1:

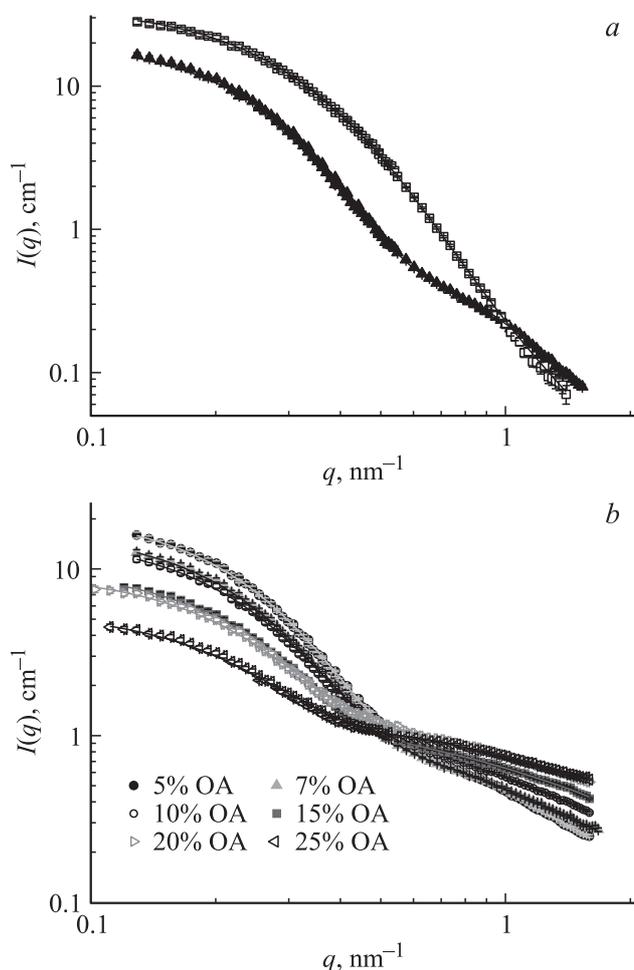


Рис. 1. Экспериментальные кривые МУРН для магнитной жидкости магнетит–олеиновая кислота–декалин без избытка (a) и с различным избытком (b) олеиновой кислоты. Содержание магнитного материала во всех системах 0.75% по объему. Треугольники на части a — МЖ на основе дейтерированного декалина, квадраты — МЖ на основе протонированного декалина. Сплошные линии — аппроксимации кривых с помощью формулы (1).

без избытка ОК (рис. 1, a) и разной концентрацией избытка олеиновой кислоты (рис. 1, b). Аппроксимация данных МУРН производилась с помощью (1). Значения структурных параметров, полученных в результате аппроксимации, представлены в таблице. Совпадение расчетных кривых рассеяния и экспериментальных данных хорошее (о чем говорит сходство рассчитанных и полученных значений интенсивности рассеяния в нулевой угол, см. таблицу), за исключением образца с 25% избытком ПАВ, где наблюдается небольшое систематическое отклонение аппроксимирующей кривой от соответствующей экспериментальной кривой. Последний эффект можно связать с проявлением структурного фактора. Сравнивая полученные значения параметров нейтронного контраста η с расчетными значениями (см. таблицу), можно сказать, что наличие свободных молекул ОК в МЖ не только дает вклад в рассеяние в виде слагаемого Гинье в формуле (1), но и существенно изменяет среднюю плотность длины когерентного рассеяния нейтронов жидкой среды, ρ_s , в отношении магнитных частиц. Как упоминалось ранее, параметры функции распределения частиц по размерам (характерный радиус, ширина стандартного отклонения) и толщина оболочки ПАВ были получены при аппроксимации данных для образцов МЖ без избытка кислоты, и в дальнейшем фиксировались при подгонке экспериментальных кривых для образцов МЖ с наличием свободного ПАВ. Их значения составили: $R_0 = 3.8(3)$ nm, $S = 0.36(1)$ и $\delta = 1.4(3)$ nm. Усреднение по размерам в (1) проводилось в диапазоне 1–14 nm. Близкие значения, подтверждающие работоспособность используемой модели, получены и при обработке данных рассеяния для аналогичной МЖ на обычном (недейтерированном) декалине (рис. 1, a), где контраст между стабилизационной оболочкой и растворителем минимален, поэтому рассеяние преимущественно соответствует магнетитовой компоненте. Полученные в обоих случаях параметры распределения магнетита по размеру в полной мере соответствуют таковым для рассматриваемого типа МЖ [14].

На рис. 2 представлены экспериментальные данные МУРН для чистых растворов олеиновой кислоты в D-декалине. Как и для растворов ОК в бензоле [4],

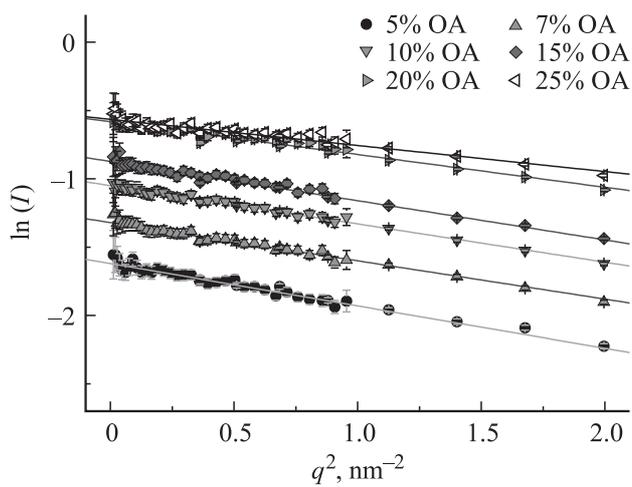


Рис. 2. Аппроксимации Гинье (сплошные линии) кривых МУРН для чистого раствора олеиновой кислоты в D-декалине с разными концентрациями кислоты (точки). Найденный при подгонке (2) некогерентный фон вычтен для наглядности.

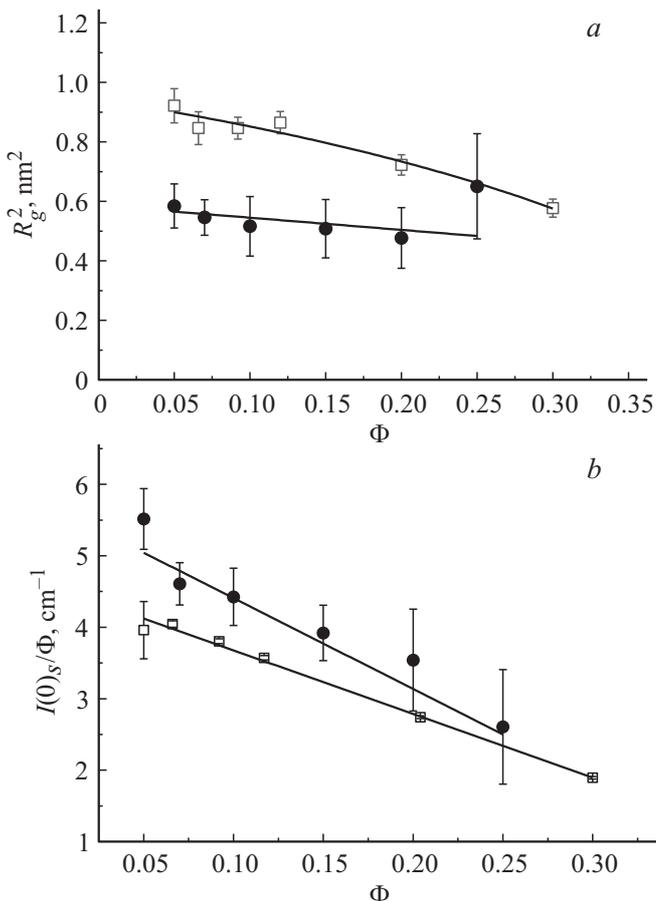


Рис. 3. Концентрационные зависимости интегральных параметров молекул олеиновой кислоты — радиуса инерции (a) и нормированной интенсивности рассеяния в нулевой угол (b). Кружки отвечают олеиновой кислоте в объеме магнитной жидкости, квадраты — раствору олеиновой кислоты в декалине. Сплошные линии — аппроксимация данных с помощью (3) и (4) соответственно.

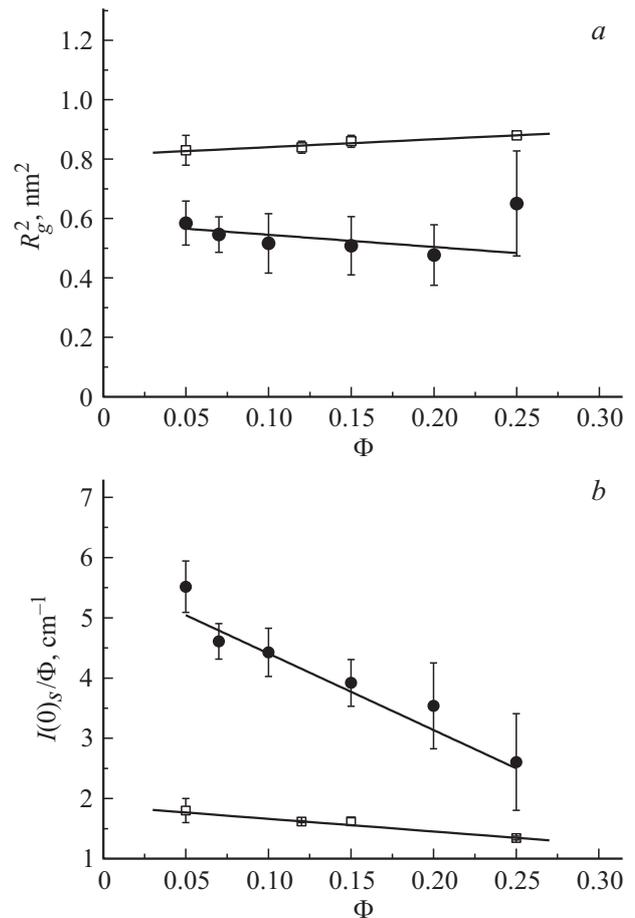


Рис. 4. Зависимости радиуса инерции (a) и нормированной интенсивности рассеяния в нулевой угол (b) для молекул олеиновой кислоты в МЖ на основе декалина (кружки) и МЖ на основе бензола (квадраты) от объемной доли избытка олеиновой кислоты. Сплошные линии — аппроксимация данных с помощью формул (3) и (4) соответственно.

видно рассеяние на одиночных молекулах кислоты, которое достаточно хорошо аппроксимируется формулой Гинье (2). Концентрационные зависимости радиуса инерции и нормированной на концентрацию интенсивности рассеяния в нулевой угол для молекул ОК в декалине и МЖ представлены на рис. 3. Значения безразмерного аналога второго вириального коэффициента составили $B = -1.95(4)$ и $B = -2.2(5)$ в чистом растворе и в МЖ соответственно, что существенно больше, чем $B = -8$ для потенциала твердых сфер. Из этого можно сделать вывод, что в парном потенциале взаимодействия между молекулами ОК существенную роль играют силы притяжения. Вышеуказанные зависимости (рис. 3) показывают, что взаимодействие между молекулами ОК в декалине и МЖ различается незначительно, однако между молекулами кислоты в МЖ наблюдается дополнительное отталкивание, о чем свидетельствует уменьшение значения второго вириального коэффициента. Данное наблюдение может быть связано с так называемым

деплеционным притяжением [15], когда в системе возникает эффективное притяжение за счет исключения относительно маленьких молекул ПАВ из пространства между сравнительно большими магнитными частицами.

Ранее в работе [4] приводились аналогичные данные по малоугловому рассеянию нейтронов на магнитной жидкости магнетит–олеиновая кислота–бензол с 1% содержанием магнитного материала и разными концентрациями избытка ОК. На рис. 4 приведено сравнение концентрационных зависимостей радиуса инерции и нормированной интенсивности рассеяния в нулевой угол для молекул ОК в магнитных жидкостях на основе декалина и бензола. Можно заметить различие в характере взаимодействия между молекулами кислоты: при наличии магнитных частиц в бензоле наблюдается небольшой рост видимого радиуса инерции с увеличением избытка ПАВ (рис. 4, а), что указывает на доминирование притяжения между молекулами ОК в системе. Представленное в работе [4] значение безразмерного второго вириального коэффициента $B = -1.2$ для молекул ОК в МЖ на основе бензола явно больше, чем для данной системы в декалине, где $B = -2.2$. Это указывает на больший вклад притяжения между молекулами ОК в МЖ на основе бензола в сравнении с МЖ на декалине. Из этого можно заключить, что агрегационная устойчивость МЖ на основе декалина при наличии избытка ПАВ чуть выше, чем у МЖ на основе бензола. Данное заключение подтверждается и на практике, поскольку для системы магнетит–олеиновая кислота–бензол наблюдалось резкое нарушение стабильности с появлением осадка при объемной доли избытка ОК более 25%, а в случае с МЖ на основе декалина такой эффект не наблюдался.

4. Заключение

Из данных МУРН получены значения структурных параметров различных компонент МЖ на основе декалина с избытком ПАВ (олеиновая кислота). Показано, что структурные изменения при этом касаются преимущественно характера взаимодействия свободных молекул ПАВ в объеме МЖ. Увеличение притяжения между молекулами ПАВ в присутствии частиц МЖ существенно меньше в декалине, чем в случае аналогичной МЖ на основе бензола. Это коррелирует с тем фактом, что в отличие от бензола МЖ на декалине остается агрегационно стабильной в диапазоне концентраций избытка ОК вплоть до 25% vol.%. Таким образом, с точки зрения микроструктуры МЖ показано, что взаимодействие растворитель–ПАВ играет существенную роль в стабилизации данных систем при избыточном содержании ПАВ.

Выражаем благодарность коллегам из Центра фундаментальных и прикладных технических исследований (Тимишоары, Румыния) за предоставленные образцы для исследований.

Список литературы

- [1] B. Berkovski, V. Bashtovoy. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. Beggel House, Inc. N.Y. (1996). P. 350.
- [2] L. Vekas, M.V. Avdeev, D. Bica. *Nanoscience and Its Applications in Biomedicine*. / Ed. Donglu Shi. Springer-Verlag. **25** (2009). P. 645.
- [3] U. Häfeli, M. Zborowski. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1335 (2009).
- [4] В.И. Петренко, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Л.А. Булавин, Л. Рошта. *Поверхность* **2**, 92 (2009).
- [5] V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin, L. Rosta. *Solid State Phenom.* **152–153**, 198 (2009).
- [6] V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almásy, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus. *Coll. Surf. A* **337**, 91 (2009).
- [7] М.В. Авдеев, И.А. Боднарчук, В.И. Петренко, Х.Т. Холмуродов, С. П. Ярадайкин. *ЖФХ* **83**, 7, 275 (2009).
- [8] V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, L. Rosta. *Coll. Surf. A* **369**, 160 (2010).
- [9] М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов. *УФН* **180**, 1009 (2010).
- [10] В.Л. Аксенов, М.В. Авдеев, А.В. Шульгина, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, Л. Рошта, В.М. Гарамус, Л. Векаш. *Кристаллография*. **56** **5**, 848 (2011).
- [11] V.Yu. Bezzabotnov, L. Cser, T. Grosz, G. Jancso, Yu.M. Ostanevich. *J. Phys. Chem.* **96**, 976 (1992).
- [12] G. Jancsó, L. Cser, T. Grosz, Yu.M. Ostanevich. *Pure Appl. Chem.* **66**, 515 (1994).
- [13] L. Csera, B. Farago, T. Grosz, G. Jancso, Yu.M. Ostanevich. *Physica B: Cond. Mat.* **180–181**, 848 (1992).
- [14] M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, V.L. Aksenov, A.V. Feoktystov, O. Marinica, L. Rosta, V.M. Garamus, R. Willumeit. *J. Coll. Interface Sci.* **334**, 37 (2009).
- [15] J. Blouistine, T. Virmani, G.M. Thurston, S. Fraden. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 087 803 (2006).