

УДК 541.182. 65

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Н.В. Веролайнен, О.Е. Журавлев, Л.И. Ворончихина

Тверской государственной университет
Кафедра органической химии ТвГУ

Исследовано влияние условий синтеза и присутствия стабилизаторов – лимонной кислоты, цитратов натрия и триэтиламмония на седиментационную устойчивость магнитной жидкости на водной основе. Показано, что магнитная жидкость, содержащая магнетит модифицированный лимонной кислотой ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) устойчива в течении 30 суток.

Ключевые слова: *магнитная жидкость, стабилизация, цитраты, седиментационная устойчивость.*

Магнитные жидкости (феррожидкости, ферроколлоиды) это сложные системы, состоящие из частиц дисперсной фазы (магнитные частицы), взвешенных в жидких носителях. За счет этих частиц феррожидкости могут ощутимо взаимодействовать с внешним магнитным полем, не теряя при этом текучести и других свойств, присущих жидкости. Именно такое уникальное сочетание свойств является основой для их практического применения и фундаментальных исследований [1-2].

Магнитные жидкости (МЖ) являются трехкомпонентными системами, включающими магнитные наночастицы (2 - 10 нм), стабилизатор и жидкость-носитель. Стабилизатор, обеспечивающий коагуляционную устойчивость системы, играет ключевую роль при синтезе магнитной жидкости. Как правило, выбор того или иного стабилизатора тесно связан со свойствами несущей жидкости. Так, для магнитной жидкости на основе углеводородов (керосин, предельные углеводороды, жидкий парафин, вакуумные масла) используют в качестве стабилизатора поверхностно-активные вещества (ПАВ) типа высших спиртов, аминов, жирных кислот, например, таких, как олеиновая, стеариновая, лауриновая и др. [3]. Тип используемого ПАВ во многом определяет свойства магнитного коллоида.

В настоящее время магнитные жидкости на углеводородной основе хорошо изучены и получили широкое практическое применение [4]. Они наиболее агрегативно устойчивы и обладают высокими магнитными свойствами. Однако во многих случаях предпочтительнее использовать магнитные жидкости на водной основе, которые впервые были предложены Нилом [5]. Магнитные жидкости на водной основе во многих случаях не уступают по свойствам магнитным жидкостям на

углеводородной основе и с успехом могут их заменить в ряде технологий (сепарация немагнитных материалов, использование красок на основе магнитной жидкости в печатных устройствах, для визуализации магнитной записи и др. [3; 6]).

Учитывая, что магнитные жидкости на водной основе и магнетит, используемый в качестве дисперсной фазы в магнитной жидкости, практически безвредны для человеческого организма, а вода является уникальной средой, обладающей рядом аномальных свойств, то и магнитная жидкость на ее основе – интересный объект для использования в медицинских целях. В настоящее время проводится много исследований в этом направлении [7]. Так, например, с помощью капли магнитной жидкости осуществляется доставка лекарственных веществ к пораженному участку [8], созданы биологически совместимые магнетитовые жидкости на водной основе с аскорбиновой кислотой в качестве стабилизатора, которые вводились внутрь кровеносных сосудов [9], получены магнитоуправляемые липосомы, в которые одновременно с лекарственным веществом инкапсулированы мелкодисперсные частицы магнетита [10]. Патентуется применение магнитной жидкости и в офтальмологии, в частности для лечения отслойки сетчатки глаза [11]. Описаны [12] магнитные сорбенты, имеющие общее название «феррокарбон», полученные на основе углерода с включенными в них частицами железа.

Особенностью получения магнитных жидкостей на основе воды является использование водорастворимых ПАВ в качестве стабилизаторов. Другая, более существенная особенность состоит в том, что в воде, которая является полярным растворителем, может происходить гидратация магнитных частиц, так что необходимо принимать специальные меры для защиты твердых частиц от окисления. Для стабилизации коллоида окислов металлов в водной среде используют мыла жирных кислот, сульфонаты, высокоатомные спирты и эфиры. Так, в работе [13] в качестве стабилизаторов магнитной жидкости были исследованы олеаты натрия, калия, аммония, динатриевая соль моноэфиров янтарной кислоты, триэтаноловая соль лаурилсульфата, додецилбензосульфат, спирты – поливиниловый, октадециловый, ОП-7, ОП-10 и различные амины из группы аминолаурилпропионатов. Хотя магнитные жидкости были получены в присутствии этих стабилизаторов, в большинстве случаев их магнитные характеристики оставались чрезвычайно низкими. При совместном использовании двух ПАВ – лаурилсульфата натрия или олеата натрия (анионные ПАВ) с додециламином или гидрохлоридом ундециламина (катионные ПАВ) были получены относительно устойчивые магнитные жидкости [13].

Несмотря на достигнутые успехи в области получения магнитных жидкостей на водной основе проблему нельзя считать решенной. Для получения магнитных жидкостей на водной основе с высокой

устойчивостью и улучшенными эксплуатационными свойствами необходимо проведение исследований по подбору более эффективных стабилизаторов.

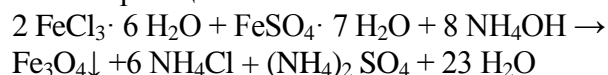
Условием эффективной стабилизации частиц является совместимость феррофазы, стабилизатора и дисперсионной среды, при этом лучшими стабилизаторами являются такие вещества, которые хорошо растворяются в дисперсионной среде и содержат в структуре молекулы функциональные группы (ОН, NH₂, COOH, OSO₃H). Среди кислот, применяемых для стабилизации магнитной жидкости, в основном используются одноосновные (насыщенные и ненасыщенные кислоты), в частности олеиновая кислота. Однако несомненный интерес представляют многоатомные многоосновные оксикислоты, содержащие несколько функциональных групп, обладающих средством как к полярной поверхности магнетита, так и к воде, являющейся дисперсионной средой.

В настоящей работе проведены исследования по подбору стабилизаторов магнитной жидкости на водной основе из класса многоосновных многоатомных оксикислот. В качестве стабилизаторов исследованы окситрикарболловая, лимонная кислота HOOC-CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂COOH, натрий лимоннокислый трехзамещенный (цитрат) NaOOC-CH₂-C(OH)(COONa)CH₂-COONa и синтезированный в данной работе цитрат триэтиламония двухзамещенный (C₂H₅)₃NOOCCH₂C(OH)(COOH)-CH₂-COON(C₂H₅)₃. В работе [16] цитрат натрия использовали в качестве модификатора магнетита при нанесении слоя SiO₂ с последующим модифицированием олеиновой кислотой. Полученный нанопорошок магнетита использовали для получения магнитной жидкости на водной основе.

Лимонная (2-оксипропан-1,2,3-трикарбоновая, окситрикарбаллиловая) кислота, HOOC-CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂COOH, T_{пл} 152-153°C (из воды). Цитрат триэтиламония двухзамещенный (C₂H₅)₃NOOC-CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂-COON(C₂H₅)₃, T_{пл} 125-127°C (белые кристаллы из спирта) получен взаимодействием лимонной кислоты с триэтиламином (1:2) при кипячении в ацетоне в течение двух часов. Хлорид железа (III) FeCl₃ · 6H₂O, М.М. 270,5, сульфат железа (II) FeSO₄ · 7H₂O, М.М. 278, использовали марки «хч».

Получение магнитной жидкости включает в себя несколько операций совмещенных по времени: 1) получение непосредственно высокодисперсного магнетита Fe₃O₄; 2) пептизация осадка и промывка водой от растворимых солей; 3) разбавление пасты-концентрата соответствующей дисперсионной средой с добавками стабилизаторов.

1. Получение магнетита проводили по модифицированной методике В.С. Элмора [14] путем химической конденсации, в основе которой лежит реакция



Реакция проводилась при соотношении солей $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ 2:1, при 1,5-кратном избытке гидроксида аммония и при интенсивном перемешивании раствора, чтобы ограничить рост частиц при получении высокодисперсного осадка.

В разных колбах готовят растворы сульфата железа (II) (2,78 г, 0,01 М в 50 мл воды) и хлорида железа (III) (5,41, 0,02 М в 50 мл воды). Растворы фильтруют и объединяют. При интенсивном перемешивании в полученный раствор приливают быстро в один прием 16 мл 25% гидроксида аммония в 100 мл воды (1,5-кратный избыток, 0,12 М). Перемешивание продолжают в течение 10 мин (рН р-ра 9-10). Примерно через 30 мин выпадает аморфный осадок оксидов железа (II, III). Полученный осадок отмывают декантацией (5-6 раз) от избытка солей и гидроксида аммония до нейтральной реакции (рН 6-7) промывных вод. Дополнительно степень отмывки от солей (NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) контролируют качественными реакциями с AgNO_3 и BaCl_2 . Многократная отмывка от солей позволяет предотвратить коагуляцию частиц магнетита и обеспечивает в дальнейшем хорошую адсорбционную способность магнетита с молекулами стабилизатора. Осадок сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе в течение двух часов. Полученный магнетит представляет собой мелкодисперсный порошок матово-черного цвета.

Согласно литературным данным [15], в ходе реакции образуется осадок $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ с равным содержанием оксидов железа (II, III) и размерами частиц магнетита от 2 до 20 нм при среднем размере 7 нм.

2. Для приготовления магнитной жидкости использовали модифицированные лимонной кислотой и цитратом триэтиламмония осадки магнетита. Магнитные жидкости были получены с концентрацией дисперсной фазы 2-20% Fe_3O_4 , дисперсионной средой являлась вода.

3. Модифицирование магнетита проводили путем адсорбции стабилизаторов из водных растворов с концентрацией 10^{-1} - 10^{-3} моль/л. Адсорбцию лимонной кислоты и ее солей проводили из водных растворов при 25°C в условиях механического перемешивания и при наложении ультразвуковых колебаний. Время установления адсорбционного равновесия при механическом перемешивании составило 3 часа для лимонной кислоты и 5 часов для солей.

Перед проведением адсорбционных исследований навеску магнетита предварительно измельчали в ступке с небольшим количеством раствора стабилизатора (3-5 мл), затем заливали оставшимся раствором стабилизатора (20-22 мл) и диспергировали с одновременной адсорбцией при наложении УЗ-колебаний в течение 15 мин. Оставляли дисперсию на 24 ч., затем центрифугировали 30 мин при 6000 об/мин.

Массу адсорбированного вещества рассчитывали по разности

концентраций адсорбата до и после адсорбции (навеска магнетита – 1 г, объем раствора адсорбата – 25 мл, концентрация 10^{-1} - 10^{-3} моль/л). Равновесные концентрации определяли интерферрометрически.

Обсуждение результатов

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: 1) получения магнитных частиц коллоидных размеров и 2) стабилизации их в жидкой основе. Стабилизация частиц обеспечивается добавлением к осадку модификатора из числа поверхностно-активных веществ либо органических соединений, содержащих функциональные группы, способные химически или физически взаимодействовать с поверхностью магнетита.

Известно [17], что в процессе модификации дисперсной фазы большую роль (кроме магнитных свойств) играют ее поверхностные свойства, определяющие характер взаимодействия со стабилизатором и дисперсионной средой. Адсорбционные свойства оксидов (в частности, магнетита Fe_3O_4) обусловлены их химической природой. Центрами адсорбции на поверхности магнетита могут быть координационно-ненасыщенные ионы Fe^{+3} и Fe^{+2} , а также ионы O^{-2} и OH^{-} , образующиеся в результате диссоциативной хемосорбции кислорода и воды на его свежееобразованной поверхности. Поверхностные OH^{-} группы, по данным [18; 19], проявляют слабоосновные свойства. Благодаря наличию $3d$ - вакантной и $3d$ - заполненной орбиталей атомы железа могут вступать в химические реакции как доноры и акцепторы электронов. Кроме того, поверхностные свойства магнетита определяют возможность его диспергирования в среде до индивидуальных частиц и сохранения стабильности системы в процессе получения магнитной жидкости. Необходимо отметить, что существуют некоторые критические соотношения между количеством стабилизатора и твердой фазой, при котором происходит почти полная пептизация осадка. Поэтому прежде всего были исследованы адсорбционные свойства магнетита, полученного по Элмору химической конденсацией, при которой частицы новой фазы образуются в результате протекания в системе химической реакции с образованием малорастворимых соединений.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции исследованных модификаторов из водных растворов при $25^{\circ}C$ и при наложении ультразвуковых колебаний.

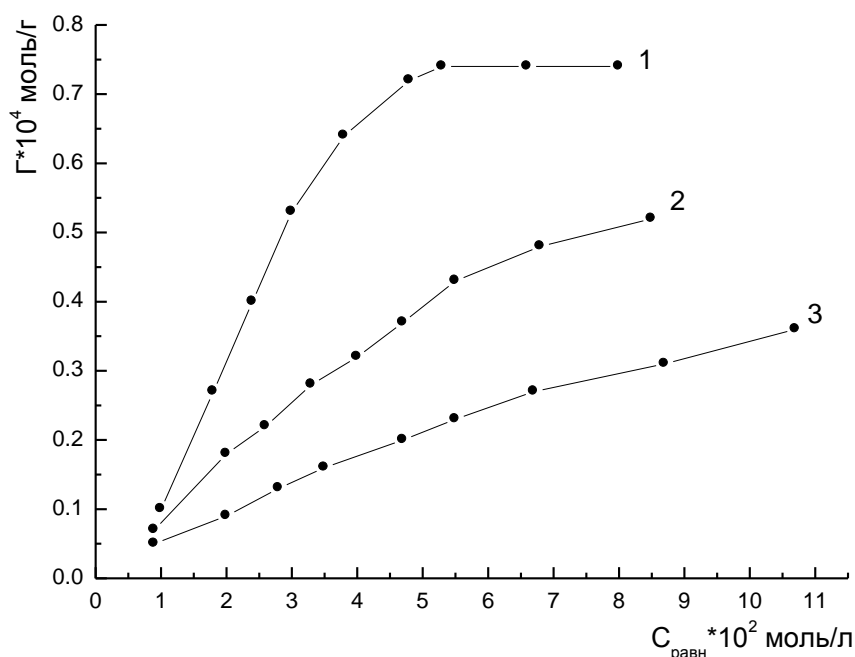


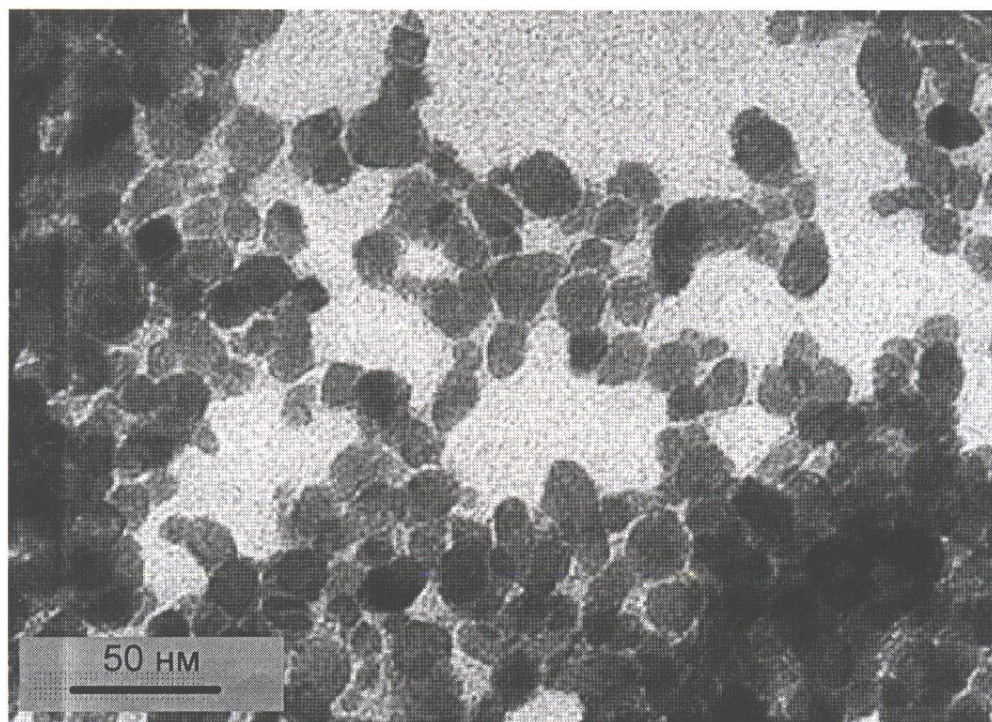
Рис. 1. Изотермы адсорбции лимонной кислоты (1), цитрата триэтиламмония (2) и цитрата натрия (3) на магнетите Fe_3O_4 при 25°C

Из результатов адсорбционных исследований следует, что все изученные модификаторы адсорбируются на магнетите, но адсорбционная активность у них различна. Наличие трех свободных карбоксильных и одной гидроксильной групп в лимонной кислоте обеспечивает максимальное химическое взаимодействие (хемосорбцию) с поверхностью магнетита, обладающего активными центрами. Кроме того, в данном случае возможно осуществление хемосорбции за счет образования водородных связей карбоксильных групп с гидратированной поверхностью оксида. Проведение адсорбции при наложении ультразвуковых колебаний позволяет одновременно осуществлять диспергирование, что существенно увеличивает и адсорбцию. Максимальная концентрация, при которой наблюдается насыщение поверхности магнетита, составляет $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л для лимонной кислоты, $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л для цитрата триэтиламмония, а для цитрата натрия насыщения достигнуто не было при заданных концентрациях.

На рис. 2 представлена микрофотография наночастиц магнитной жидкости, полученной на основе магнетита, модифицированного лимонной кислотой. Как следует из данных рисунка, средний размер частиц магнетита около 10 нм, что подтверждает данные о

наноразмерности дисперсионной фазы в магнитной жидкости.

Модифицированные порошки магнетита были использованы для получения магнитной жидкости на водной основе. Нефелометрическим методом была исследована седиментационная устойчивость полученных дисперсных систем. Для экспериментов использовали разбавленные дисперсии магнетита (0,5% масс) в воде. Для сравнения была исследована магнитная жидкость с немодифицированной дисперсной фазой.



Р и с . 2. Микрофотография наночастиц жидкости, высушенной на углеродной подложке (просвечивающая электронная микроскопия)

На рис. 3 показана зависимость коэффициента пропускания от времени оседания водной дисперсии магнетита.

Как следует из результатов исследования, модифицирование порошка магнетита лимонной кислотой заметно изменяет кинетику седиментации его суспензий в воде: время оседания порошков, максимально модифицированных лимонной кислотой, в десятки раз больше, чем в случае с немодифицированной дисперсной фазой. Время полного осаждения дисперсий с немодифицированной фазой составило 15 мин, в то время как дисперсия с модифицированным магнетитом была устойчива в течение 30 суток (для лимонной кислоты), 10 суток (для цитрата триэтиламмония).

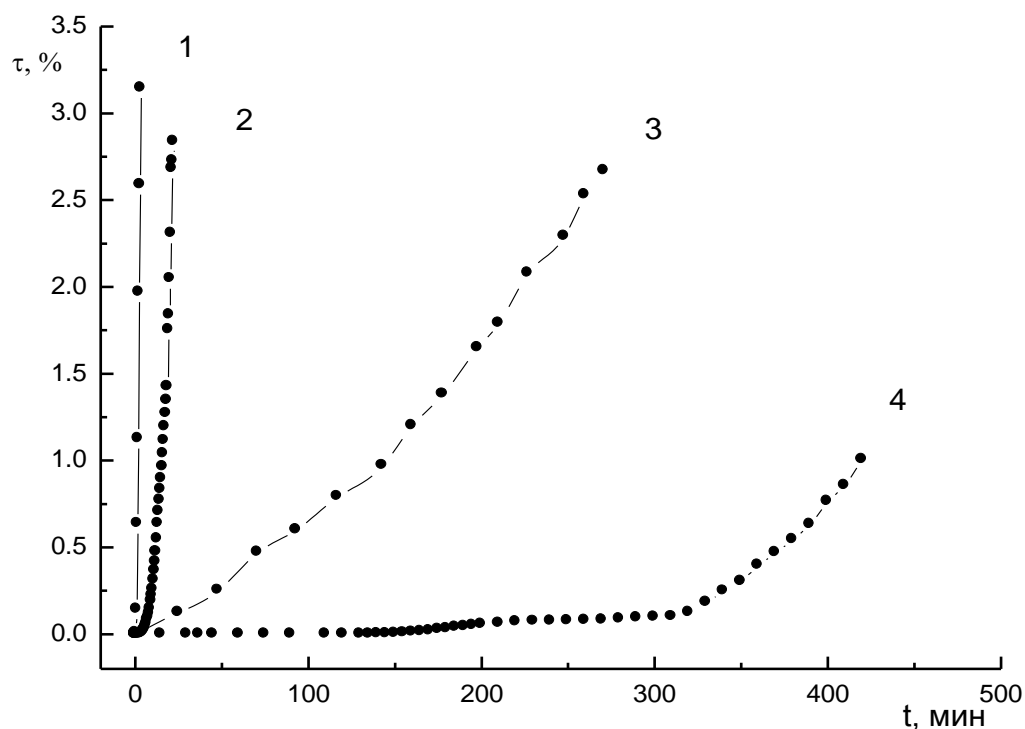


Рис. 3. Зависимость коэффициента пропускания от времени оседания водной дисперсии магнетита с немодифицированной (1) и модифицированной фазами: цитрат натрия (2), цитрат триэтиламина (3), лимонная кислота (4)

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных установлено, что получен наноразмерный порошок магнетита, обладающий хорошей адсорбционной способностью, который может быть использован в качестве дисперсной фазы при получении магнитной жидкости на водной основе. В качестве стабилизатора рекомендуется использовать лимонную кислоту, обеспечивающую устойчивость дисперсии в течение трех месяцев.

Список литературы

1. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989.
2. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 240 с.
3. Сборник научных трудов II Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». Ставрополь, 2009.
4. Фертман В.Е. Магнитные жидкости. Минск: Высшая школа, 1988. 162 с.
5. Neal J.A. Clarification Process. Patent USA 408 8779 CO 2 B 1/20 1978.

6. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. пер с англ./ Под. ред. В.Е. Фертмана. М.: Мир, 1993. С. 69-137.
7. Буланов К.А., Козлов С.А. Магнитные жидкости и их применение в медицине // Учен. зап. МИТХТ. 2003. №7, С. 30-33.
8. Тапишвили Г.Г., Ахалая М.Г. // Вест. хирургии, №4, 1989. С. 37-39.
9. Брусенцов Н.А., Сергиев А.В. // Хим.-фарм. журн. 2000. Т. 34, №4. с. 38-41.
10. Исмаилова Г.К., Ефременко В.И., Курегян А.Г. // Хим.-фарм. журн., 2005. Т. 39, №7., С.47-50.
11. Пат. 6749844 США. ЛЕПК (7) А 61 К 31/74 2004.
12. Komissatova L // J. Magn. Mater. 2001. V. 225. P. 197-201.
13. Барков Ю.Д., Баштовой В.Г. // Магнитная гидродинамика. 1977. №4, С. 137-140.
14. Elmore W.C. // J. Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 309.
15. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. С. 20-21.
16. Hong RuO-Ju // App. Surfack Sct., 2009. V. 255, №6. P. 3485 -3492.
17. Соснина С.С., Полунина И.А., Бараненко А.А. // Коллоидн. журн., 1999. Т. 61, №6. С. 837 -841.
18. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 232 с.
19. Новожилов Ю.А., Лунина М.А., Коренев А.Д. // Коллоидн. журн., 1968. Т. 42, №8. С. 2114.

**RESEARCH OF LEMON ACID AND ITS SALTS
AS STABILIZERS OF THE MAGNETIC LIQUID
ON THE WATER BASIS**

N.V. Verolainen, O.E. Zhuravlev, L. I. Voronchikhina

Tver state university
Chare of organic chemistry

Influence of conditions of synthesis and presence of stabilizers – lemon acid, цитратов sodium and триэтиламмония on седиментационную stability of a magnetic liquid on a water basis is investigated. It is shown that the magnetic liquid containing a magnetite modified lemon acid (with = $5 \cdot 10^{-2}$ moth/l) is steady in a current of 30 days.

Keywords: *Magnetic liquid, stabilization, цитраты, седиментационная stability.*

Сведения об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, д-р хим. наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, Ekaterina.2410@mail.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, nataliverolainen@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, pifchem@mail.ru