

УДК 541.182. 65

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СИНТЕЗЕ И СТАБИЛИЗАЦИИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

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

Тверской государственный университет
кафедра органической химии ТвГУ

Исследовано влияние мономерных и димерных катионных поверхностно-активных веществ с различной длиной радикала ($C_8 - C_{16}$) на устойчивость коллоидной системы, в которой стабилизация частиц магнетита происходила при их образовании в растворе. Показано, что при синтезе магнетита в присутствии поверхностно-активных веществ происходит хемосорбция стабилизатора с образованием защитного слоя; при этом предотвращается слипание частиц, повышается дисперсность и обеспечивается агрегативная и седиментационная устойчивость магнитной жидкости. Мономерные и димерные поверхностно-активные вещества с длиной радикала $C_{12} - C_{16}$, а также их смеси обеспечивают повышенную стабильность магнитной жидкости.

Ключевые слова: *магнитная жидкость, стабилизация, поверхностно-активные вещества, седиментационная устойчивость.*

Магнитная жидкость (МЖ) с точки зрения коллоидной химии представляет собой устойчивую высокодисперсную гетерогенную систему лиофобного типа с высокой степенью лиофилизации стабилизированных частиц магнитного материала в дисперсионной среде. Обладая свойствами жидкого ферромагнетика, она позволяет по-новому решить многие научно-технические и медико-биологические задачи.

Магнитные жидкости обладают уникальным сочетанием текучести и способности ощутимо взаимодействовать с магнитным полем. Их свойства определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов (твердой магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора), варьируя которыми можно в довольно широких пределах изменять физико-химические параметры МЖ в зависимости от условий их применения. Однако до настоящего времени главным коллоидно-химическим свойством, определяющим условия применения МЖ по назначению, является агрегативная устойчивость этой коллоидной системы в сочетании с высокой дисперсностью магнитной фазы.

Как правило, выбор того или иного стабилизатора тесно связан со свойствами несущей жидкости. Так, для МЖ на основе

углеводородов (керосин, предельные углеводороды, жидкий парафин, вакуумные масла) используют в качестве стабилизатора поверхностно-активные вещества (ПАВ) типа высших спиртов, алканов, жирных кислот, например, таких, как олеиновая, стеариновая, лауриновая и др. [1]. Олеиновая кислота до настоящего времени является наиболее широко используемым стабилизатором магнитной жидкости. Проведенные сравнительные исследования [2] олеиновой и стеариновой кислот как стабилизаторов магнитной жидкости позволили объяснить различия в их действии на основе дисперсионного притяжения и стерического отталкивания магнитных частиц, покрытых слоем адсорбированных молекул ПАВ.

В настоящее время магнитные жидкости на углеводной основе хорошо изучены и получили широкое практическое применение [3]. Они наиболее агрегативно устойчивы и обладают высокими магнитными свойствами. Однако во многих случаях предпочтительнее использовать магнитную жидкость на водной основе, которая часто не уступает по свойствам магнитным жидкостям на углеводородной основе и с успехом могут их заменить в ряде технологий. Например, в магнитной сепарации руд: при использовании неоднородного магнитного поля происходит уплотнение магнитной жидкости, вследствие чего всплывают немагнитные частицы высокой плотности – медные, свинцовые, золотые и др.; в печатных устройствах, для визуализации магнитной записи и др. [1; 4].

Так как магнитные жидкости на водной основе и магнетит, используемый в качестве дисперсной фазы в магнитной жидкости, практически безвредны для человеческого организма, эти системы нашли широкое применение в медицинской практике. В настоящее время проводится много исследований в этом направлении [5]. Так, они применяются для удаления и диагностики опухолей; коллоидные частицы магнетита активно поглощают рентгеновские лучи, и магнитная жидкость может использоваться в качестве контрастного вещества для диагностики полых органов; с помощью капли магнитной жидкости может осуществляться доставка лекарственных веществ к пораженному участку [6]; получены магнитоуправляемые липосомы, в которые одновременно с лекарственным веществом инкапсулированы мелкодисперсные частицы магнетита [7–9]. В настоящее время отмечается повышенный интерес к использованию биосовместимых магнитных жидкостей, магнитных наночастиц, диспергированных в физиологической среде; обычно магнитную наноэмульсию получают с использованием смеси неионогенных ПАВ [10].

При получении магнитной жидкости на водной основе необходимо учитывать тот факт, что вода является полярным растворителем и в ней может происходить гидратация магнитных частиц, так что приходится принимать специальные меры для защиты твердых частиц от окисления. Для стабилизации коллоида окислов металлов в водной среде используют мыла жирных кислот, сульфонаты, высокоатомные спирты [11], производные силанолов [12], олеилсаркозин [13], оксикислоты и их соли [14; 15] и др.

Несмотря на достигнутые успехи в области получения магнитных жидкостей на водной основе, проблему нельзя считать решенной. Для получения МЖ на водной основе с высокой устойчивостью и улучшенными

эксплуатационными свойствами необходимо проведение исследований по подбору более эффективных стабилизаторов.

В статье приведены данные проведенных исследований по подбору стабилизаторов из класса моно- и бис-четвертичных солей аммония, представляющих собой катионные поверхностно-активные вещества.

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: 1) получение магнитных частиц коллоидных размеров и 2) стабилизация частиц в жидкой основе. Особенность этого процесса состоит в том, что обе стадии совмещены во времени: чтобы предотвратить слипание частиц под действием сил притяжения, образование адсорбционных слоев на поверхности магнитных частиц должно происходить в момент появления последних.

Учитывая эти факторы, мы провели синтез магнетита не в воде, как указано в методике Элмора [16], а в растворах поверхностно-активных веществ. В качестве ПАВ использовали катионные ПАВ на основе диметиламиноэтанола общей формулы $R(CH_3)_2N^+CH_2CH_2ONX^-$, где $R = C_8H_{17}; C_{12}H_{25}; C_{16}H_{33}$, $X = Br, I$ и бис-четвертичные соли (гемини ПАВ) на основе тетраметилэтилендиамина общей формулы $R(CH_3)_2N^+(CH_2)_2N^+(CH_3)_2R_2X^-$, где $R = C_8H_{17}; C_{12}H_{25}; C_{16}H_{33}$, $X = Br, I$. Использовали растворы с концентрацией ПАВ 0,01–0,1% масс.

Предполагалось, что присутствие ПАВ в момент образования частиц обеспечит эффективную стабилизацию частиц Fe_3O_4 на стадии их роста, создав тем самым предпосылки для получения высококачественной магнитной жидкости. Параллельно проводили получение магнетита по методу Элмора (холостой опыт). Суть метода химического осаждения высокодисперсного магнетита заключается в быстрой нейтрализации при постоянном перемешивании солей двух- и трехвалентного железа избытком водного раствора щелочи или аммиака, при этом соотношение солей $Fe^{+3}: Fe^{+2}$ составляет 2:1. Согласно литературным данным [16] получаемый магнетит имеет состав 31% FeO – вюстит и 69% Fe_2O_3 – магемит. Характерной особенностью процесса является требование полуторного избытка основания (по объему или концентрации) – только в этом случае происходит полное осаждение образующихся частиц магнетита.

Обсуждение результатов

Важной технологической особенностью получения МЖ является защита магнитных частиц от окисления и предотвращения их коагуляции, как в процессе получения, так и при переводе частиц в коллоидное состояние в дисперсионной среде. Наиболее успешно эта задача решается путем получения высокодисперсных частиц непосредственно в дисперсионной среде и стабилизации их ПАВ или полимерами сразу после их образования.

Условием эффективной стабилизации частиц является совместимость феррофазы, стабилизатора и дисперсионной среды, при

этом лучшими стабилизаторами являются вещества, которые хорошо растворяются в дисперсионной среде. Стабилизация объясняется понижением поверхностной энергии диспергированных частиц и увеличением абсолютной величины их электрокинетического потенциала, а также за счет структурно-механического и стерического факторов.

Применение поверхностно-активных веществ в синтезе магнетита с целью ограничить рост частиц за счет адсорбции ПАВ на растущих частицах магнетита и получить устойчивую коллоидную систему возможно лишь в том случае, если эти ПАВ способны хемосорбироваться на поверхности магнетита. Адсорбционные свойства магнетита обусловлены его химической природой и наличием на его поверхности ионов O^{2-} и OH^- , образующихся в результате диссоциативной хемосорбции кислорода и воды на его свежееобразованной поверхности. Кроме того, поверхностные свойства магнетита определяют возможность его диспергирования в среде до индивидуальных частиц и сохранения стабильности системы в процессе получения магнитной жидкости.

Поэтому прежде всего были исследованы адсорбционные свойства магнетита, полученного по Элмору химической конденсацией в условиях его обработки поверхностно-активными веществами. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции исследованных модификаторов из водных растворов при $25^{\circ}C$ на магнетите Fe_3O_4 .

Как следует из результатов исследований адсорбции, все используемые в работе ПАВ адсорбируются на магнетите, но адсорбционная активность у них различна, хотя механизм адсорбции аналогичен.

На полярной поверхности магнетита и при низкой концентрации ПАВ его молекулы адсорбируются, ориентируясь полярными группами к поверхности. При повышении концентрации ПАВ на поверхности могут возникать структуры двух типов. Зависимость адсорбции от концентрации ПАВ схематически представлена на рис. 2. При сильном притяжении между полярной группой ПАВ и поверхностью образуется монослой, создавая гидрофобную поверхность, которая за счет гидрофобных взаимодействий приводит к формированию на поверхности частиц магнетита бислоев молекул ПАВ и гидрофилизует поверхность.

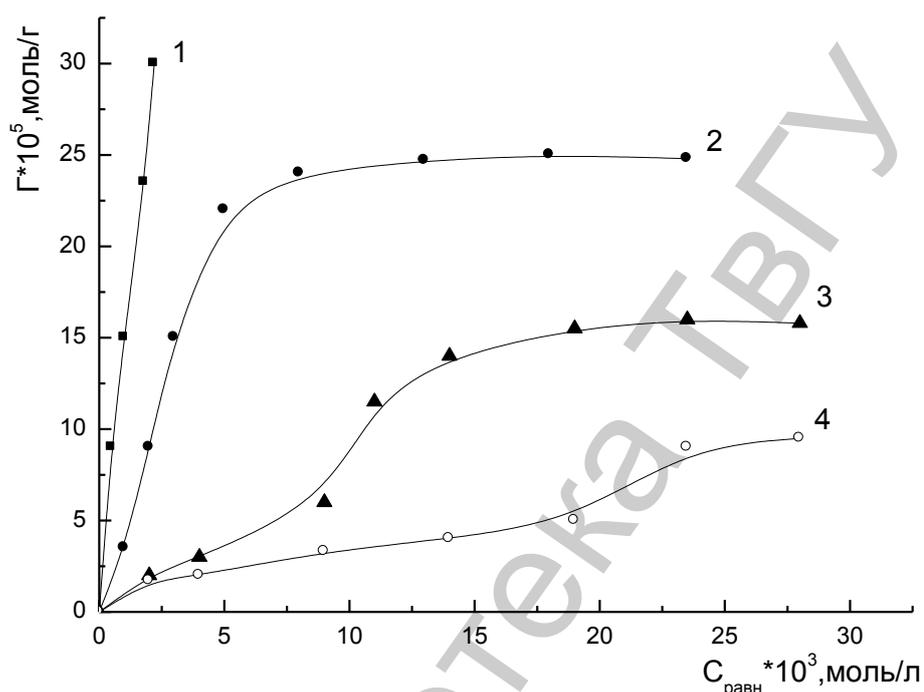


Рис. 1. Адсорбция катионных ПАВ на магнетите Fe_3O_4 при pH 5. (1) этандиил-1,2-бис(октилдиметиламмоний бромид); (2) гексадецилдиметил- β -гидроксиэтиламмоний бромид; (3) додецилдиметил- β -гидроксиэтиламмоний бромид; (4) октилдиметил- β -гидроксиэтиламмоний бромид

Поверхностное агрегирование по природе аналогично мицеллообразованию, поэтому адсорбция сильно зависит от длины алкильной цепи. Поверхностно-активное вещество с наибольшей длиной гидрофобной цепи адсорбируется в наибольшей степени. Адсорбция является кооперативным процессом, поскольку она резко возрастает в узком интервале концентраций (рис. 4). Наиболее значителен этот эффект для ПАВ с длинным радикалом, а в особенности для длинноцепочечных гемини ПАВ. Полученные данные служат дополнительным доказательством сильной зависимости адсорбции ПАВ от структуры их молекул.

Гидрофилизированные частицы магнетита, обладая сродством к дисперсионной среде (вода) создают условия для повышения устойчивости водной дисперсии магнитных частиц (магнитной жидкости). На рис.3 представлена диаграмма времени полного осаждения водной дисперсии магнетита Fe_3O_4 .

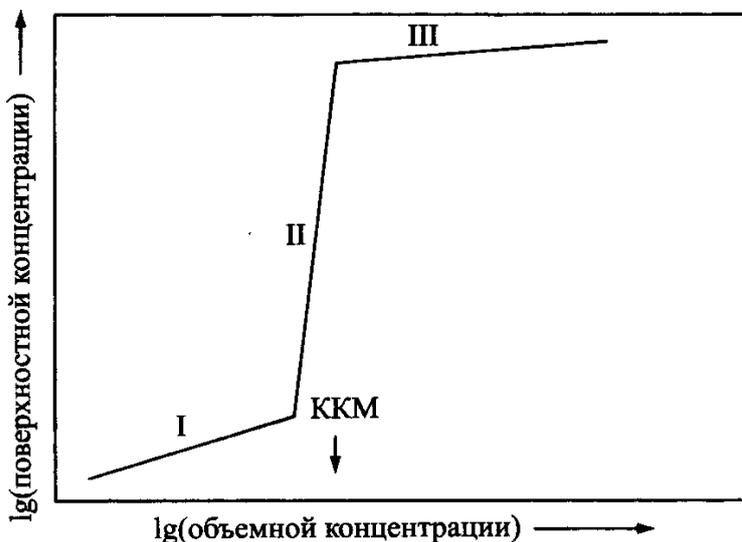
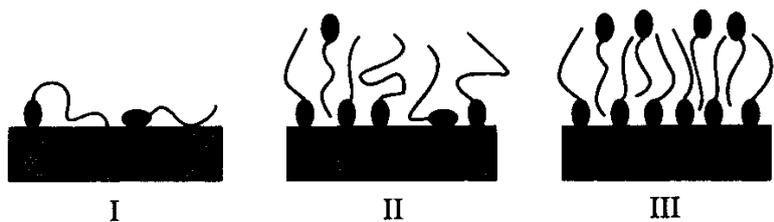
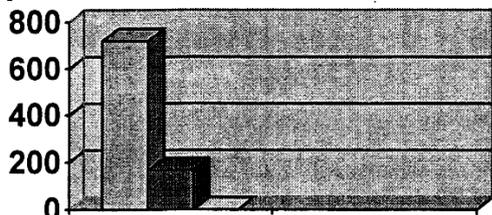


Рис. 2. Схематическое представление адсорбции ионного ПАВ на заряженной поверхности в зависимости от концентрации ПАВ [17]

Время, мин



1



Магнитная жидкость, стабилизированная КПАВ:



Магнитная жидкость, стабилизированная КПАВ:



Нестабилизированная магнитная жидкость

Рис. 3. Диаграмма времени полного осаждения водной дисперсии магнетита Fe_3O_4

Как следует из результатов исследования адсорбции, все используемые в работе стабилизаторы адсорбируются на магнетите, однако стабильность магнитных жидкостей, в составе которых использовали модифицированные магнетиты, была различной, о чем свидетельствуют результаты изучения кинетики седиментации этих систем (рис. 4).

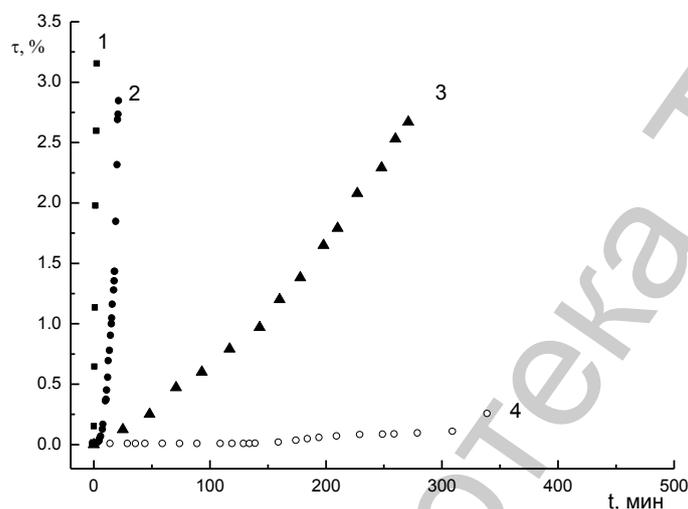
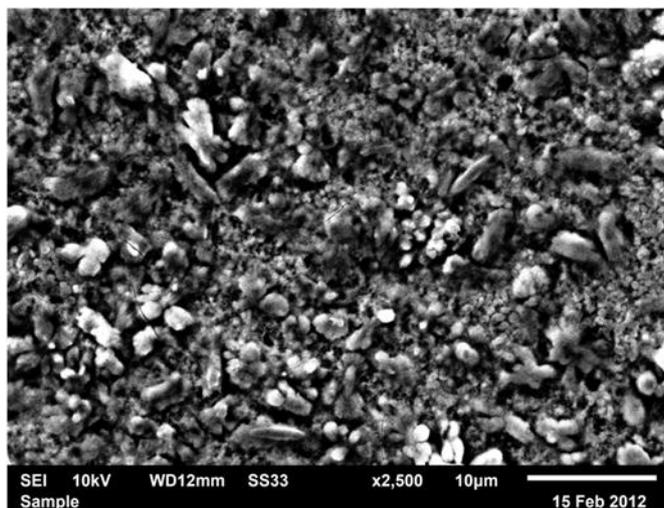


Рис. 4. Зависимость коэффициента пропускания от времени оседания водной дисперсии магнетита с немодифицированной (1) и модифицированными фазами (2) гексадецилдиметил- β -гидроксиэтиламмоний бромид; (3) додецилдиметил- β -гидроксиэтиламмоний бромид; (4) октилдиметил- β -гидроксиэтиламмоний бромид

Причиной снижения стабильности магнитной жидкости при использовании моно- и бис-четвертичных солей I и IV могут быть дефекты защитных оболочек частиц магнетита вследствие их меньшей адсорбционной способности и более короткой гидрофобной цепи в молекуле стабилизатора. Дефекты защитных оболочек могут быть причиной образования агрегатов, поскольку нарушается баланс между силами притяжения (силы Ван-дер-Ваальса и усредненные магнитодипольные силы) и силами отталкивания между защитными оболочками коллоидных частиц [18]. Взаимодействие дефектов означает сближение соседних частиц до расстояний, на которых ван-дер-ваальсово притяжение обеспечивает прочную связь между этими частицами. Кроме того, установлено [19], что в магнитных жидкостях с невысокой концентрацией магнетита (несколько процентов по объему) формируются короткие цепочки, состоящие из 2-4 частиц, причиной образования которых являются магнитодипольные межчастичные взаимодействия.

Электронная микрофотография магнитного коллоида, полученного в присутствии поверхностно-активных веществ, приведена на рис. 5. Как видно, частицы магнетита довольно равномерно распределены и имеют размер частиц порядка 20-30 нм.

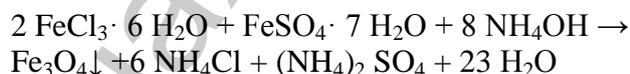


Р и с . 5. Микрофотография магнитной жидкости

Таким образом, в результате проведенных исследований получена устойчивая магнитная жидкость на водной основе, в которой стабилизация частиц происходила при их образовании в растворе в присутствии катионных ПАВ или их смесей. Наиболее устойчивая МЖ получена на основе магнетита синтезированного в присутствии смеси $C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+CH_2CH_2OH^-$ и $[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N-CH_2CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]^{+2}2I^-$ в соотношении 1:1 (концентрация 0,05%). Вероятно, присутствие в растворе мономерных и димерных ПАВ создают более плотную упаковку на границе раздела фаз, что приводит к образованию плотного защитного адсорбционного слоя, и обеспечивает магнитным частицам агрегативную и седиментационную устойчивость.

Экспериментальная часть

1. Синтез магнетита (по Элмору)



Профильтрованные растворы сульфата железа (II) (0,01 М, 2,78 г в 50 мл воды) и хлорида железа (III) (0,02 М, 5,41 г в 50 мл воды) объединяют в стакане на 500 мл. При интенсивном перемешивании в полученный раствор приливают в один прием 16 мл 25% гидроксида аммония в 100 мл воды (1,5-кратный избыток). Перемешивание продолжают в течение 15 мин (рН раствора 9–10), через 30 мин

выпадает аморфный осадок черного цвета оксидов железа (II и III). Осадок промывают водой (5–6 раз) от избытка солей и гидроксида аммония. Многократная отмывка позволяет предотвратить коагуляцию частиц магнетита и обеспечивает в дальнейшем хорошую адсорбционную способность магнетита к молекулам стабилизатора. Осадок сушат до постоянной массы в вакуум-эксикаторе в течение двух часов.

2. Синтез магнетита в растворе поверхностно-активных веществ

Синтез проведен аналогично стандартной методике, но вместо водных растворов солей были использованы растворы ПАВ с концентрацией 0,01-0,1% масс. Реакция химического осаждения магнетита протекала в течение 10 мин, однако в отличие от стандартной методики магнетит не осаждался длительное время (сутки) и коллоидная система оставалась коричневого цвета. Принудительное осаждение проводили центрифугированием в течение 1 часа при 6000 об/мин. Осадок промывали несколько раз водой от солей, высушивали в вакуум-эксикаторе и использовали для дальнейшего получения магнитной жидкости на водной основе.

3. Приготовление магнитной жидкости

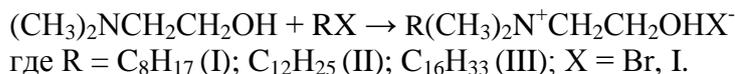
Магнитную жидкость получали диспергированием магнетита в воде. Концентрация дисперсионной фазы составляла 2–10% масс. Контрольный образец магнетита (полученный без пептизации с помощью ПАВ) являлся объектом для исследований адсорбции поверхностно-активных веществ (стабилизаторов), применяемых для синтеза магнетита.

4. Модифицирование магнетита

Модифицирование магнетита проводили путем адсорбции стабилизаторов из водных растворов с концентрацией 10^{-3} моль/л. Адсорбцию проводили при механическом перемешивании в течение времени адсорбционного равновесия (3–5 часов). Предварительно навеску магнетита измельчали в ступке с небольшим количеством раствора стабилизатора (3–5 мл). Затем добавляли оставшийся раствор стабилизатора (20–22 мл) и перемешивали.

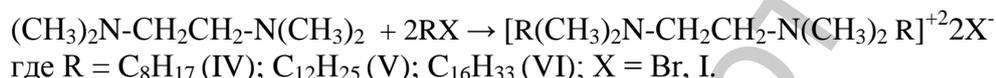
Массу адсорбированного вещества рассчитывали по разности концентраций адсорбата до и после адсорбции (навеска магнетита 1 г, объем раствора адсорбата 25 мл). Равновесные концентрации определяли интерферометрически на приборе ИТР-2.

5. Синтез четвертичных солей на основе диметиламиноэтанола – алкил, диметил, β-гидроксиэтиламмоний галогенидов (мономерные катионные ПАВ)



В круглодонную колбу емкостью 100 мл снабженную обратным холодильником помещают 0,1 моль (8,9 г, 10,2 мл) 2-диметиламиноэтанола в 20 мл свежеперегнанного ацетона. В один прием добавляют 0,11 моль галоидного алкила. Реакционную смесь кипятят в течение 3-6 часов (в зависимости от природы галогенида). Образовавшийся осадок соли отфильтровывают, промывают сухим холодным эфиром и перекристаллизовывают из ацетона. Продукты реакции охарактеризованы данными ИК-спектроскопии и элементным анализом. ИК, см⁻¹: ν_{OH} 3500-3450; ν_{C-H} 2950, 2890; δ_{C-H} 1540-1535. Найденное содержание C, H, N совпадает с теоретически рассчитанным.

6. Синтез бис-четвертичных солей аммония – этандиил-1,2-бис(алкилдиметиламмоний галогенидов (гемини ПАВ))



В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 0,05 моль (5,81 г) тетраметилэтилендиамина в 20 мл ацетона и добавляют в один прием 0,1 моль свежеперегнанного алкилгалогенида. Реакционную смесь кипятят 2-3 часа. Выпавший белый осадок промывают на воронке сухим эфиром и перекристаллизовывают из спирта.

Соединение	T _{пл} , °C	σ, мН/м (ККМ)
гем 10-2-10	210-215	39,5
гем 12-2-12	225-227	32,3
гем 16-2-16	250	29,8

ИК, см⁻¹: ν_{C-H} 2950, 2890; δ_{C-H} 1430.

Общий тест на катионные ПАВ

Готовят реагент для проведения анализа. Для этого смешивают 75 мл 0,2 N водного раствора CH₃COONa, 925 мл 0,2 N водного раствора CH₃COOH и 20 мл 0,1% спиртового раствора бромфенолового синего pH=3,6-3,9. Доводят pH 1%-ного раствора исследуемого вещества до 7. В пробирку наливают 5 мл реагента и прикапывают несколько капель раствора вещества. Появляется синее окрашивание. Тест положительный.

Список литературы

1. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И. Новый класс ионных жидкостей обладающих парамагнитными свойствами // Тез. докл. Всерос. конф. «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем» СГУ. Ставрополь. 2009. С. 14–18.
2. Tadmor R., Rosensweig R.E. // *Langmuir*. 2000. V. 16, № 24, P. 9117–9120.
3. Фертман В.Е. Магнитные жидкости. Минск: Высшая школа, 1988. 162 с.
4. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости: пер с англ./ под. ред. В.Е. Фертмана. М.: Мир, 1993. С. 69–110.
5. Буланов К.А., Козлов С.А. Магнитные жидкости и их применение в медицине // Учен. зап. МИТХТ. 2003. №7, с. 30.
6. Тапишвили Г.Г., Ахалая М.Г. // *Вестн. хирургии*. 1989. № 4, С. 37–39.
7. Исмаилова Г.К., Ефременко В.И., Курегян А.Г. // *Хим-фарм. журн.*, 2005. Т. 39, № 7, С. 47–50.
8. Koperacka M., Muckova M. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. V. 20, № 20, P. 204151/1.
9. Hong R.Y., Li J.H. // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 150, № 2–3. P. 572–580.
10. Makaroff P., Primo Fernando Lukas // *JEEE Trans. Magn.* 2006. 42, № 10, p.3596.
11. Барков Ю.Д., Баштовой В.Г. // *Магнитная гидродинамика*. 1977. № 4, С. 137–140.
12. Jain Nirmesh, Nang Yanjuk // *Langmuir*, 2010. V. 26, № 6, P. 4465–4472.
13. Xu X. Q., Shek H. // *App. Surf. Scr.*, 2004. V. 221, № 1–4, P. 3485–3492.
14. Веролайнен Н.В., Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И. // *Вестн. ТвГУ Сер. «Химия»*. 2012. Вып. 13. С. 89–97.
15. Кареева В.М., Веролайнен Н.В. // *Вестн. ТвГУ Сер. «Химия»*. 2006. №8[25]. С. 175–177.
16. Elmote W.C. // *J. Phys. Rev.* 1938. V. 54. P. 309.
17. Холмберг К., Йенсен Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином, 2010. 528 с.
18. Лахтина Е.В., Пшеничников А.Ф. // *Коллоидн. журн.*, 2010. Т. 72. №2. С. 231–237.
19. Pshenichkov A.F., Fedorenko A.A. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 292, P. 332.

ROLE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES IN SYNTHESIS AND STABILIZATION OF MAGNETIC LIQUID ON THE WATER BASIS

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

Tver state university
Chare of organic chemistry

Influence of monomeric and dimeric kationny surface-active substances with various length of the radical (C8 – C16) on stability of colloidal system in which stabilization of particles of magnetite occurred at their education in solution is investigated. It is shown that at magnetite synthesis in the presence of surface-active substances, there is a stabilizer hemosorbtsiya to formation of a protective layer; the slipaniye of particles is thus prevented, dispersion raises and aggregate and sedimentatsionny stability of magnetic liquid is provided. Monomeric and dimeric surface-active substances with length of the radical C12 – C16, and also their mixes provide the increased stability of magnetic liquid.

Keywords: *Magnetic liquid, stabilization, Surface-active substanges.*

Сведения об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: katerina2410@mail.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: nataliverolainen@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru