

Л.А. БУЛАВІН,¹ А.В. НАГОРНИЙ,^{1,2} В.І. ПЕТРЕНКО,^{1,2} М.В. АВДЄЄВ,²
Л. АЛМАШИ,³ Л. РОШТА,³ В.Л. АКСЬОНОВ^{4,2}

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)

² Об'єднаний інститут ядерних досліджень

(Вул. Жоліо-Кюрі 6, м. Дубна 141980, Росія; e-mail: avnagorny@jinr.ru)

³ Дослідницький інститут твердого тіла та оптики, Центр фізичних досліджень Вігнера

(29-33, Вул. Конколи-Теге М., м. Будапешт Н-1525, Угорщина)

⁴ Петербурзький інститут ядерної фізики ім. Б.П. Константинова

(Орлова роща, ФГБУ "ПЯФ", м. Гатчина 188300, Ленінградська обл., Росія)

НЕЙТРОННІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ НЕПОЛЯРНИХ МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ З НАДЛИШКОМ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

УДК 539.6, 538.9

У роботі представлені результати дослідження структури неполярних магнітних рідинних систем з надлишком поверхнево-активних речовин, які отримані методом малокутового розсіяння нейтронів. У ролі магнітних рідинних систем було вибрано високо стабільні ферофлюїди магнетит/олеїнова кислота/декалін та магнетит/мірїстинова кислота/декалін з низьким вмістом магнетиту (~1% за об'ємом) за різних значень надлишку кислот (до 25% за об'ємом). Показано, що у досліджуваному діапазоні концентрацій надлишку молекул кислот, агрегація магнітних частинок та молекул стабілізатора не відбувається. У результаті додаткового порівняння зроблено висновки щодо зміни у взаємодії між вільними (не адсорбованими) молекулами олеїнової та мірїстинової кислот у магнітних рідинних системах та їх розчиняч декаліні.

Ключові слова: магнітна рідинна система, малокутове розсіяння нейтронів, поверхнево-активна речовина, декалін.

1. Вступ

Магнітними рідинними системами (МРС) називають колоїдні суспензії магнітних частинок з розміром близьким 10 нм, стабілізованих за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР). Дослідження структури таких систем має як фундаментальне, так і прикладне значення [1–3].

Нанометровий розмір частинок у МРС, з одного боку, зумовлює їх седиментаційну стабільність [4, 5], а з другого боку, забезпечує однодомений стан їх намагніченості, що приводить до суперпарамагнітної поведінки такої рідинної системи з точки зору магнітних властивостей. Через магнітну та ван-дер-ваальсівську взаємодії між частинками, які спричиняють утворення агрегатів, необхідно проводити стабілізацію МРС, що, зазвичай, здійснюється шляхом адсорбції молекул ПАР на по-

верхні магнітних наночастинок. Стійкість до агрегації у МРС головним чином визначається взаємодією ПАР із рідинною основою системи, а відтак, одним із найважливіших факторів, які впливають на стабільність МРС, є концентрація молекул ПАР у рідинній системі. Під час приготування ферофлюїдів підбирається оптимальне значення кількості ПАР у рідинній системі, при якій спостерігається найбільша стійкість колоїдної системи до агрегації. Дана робота є продовженням систематичного вивчення впливу надлишку ПАР відносно такого оптимуму на структуру різних типів МРС [6–10].

Метою роботи є вивчення впливу надлишку ПАР на стабільність МРС на основі неполярного розчинника за допомогою малокутового розсіяння нейтронів (МКРН). Для дослідження використовувалися системи магнетит/олеїнова кислота/декалін та магнетит/мірїстинова кислота/декалін з різним надлишком ПАР (олеїнова та мірїстинова кислоти). При оптимальному співвід-

© Л.А. БУЛАВІН, А.В. НАГОРНИЙ, В.І. ПЕТРЕНКО,
М.В. АВДЄЄВ, Л. АЛМАШИ, Л. РОШТА,
В.Л. АКСЬОНОВ, 2013

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 12

1143

ношенні об'ємних частин (близько 1:1) магнетиту та олеїнової (ОК), або мірїстинової (МК), кислоти відповідно, такі рідинні системи є класичним прикладом високостабільних МРС. Для створення максимального нейтронного контрасту між молекулами кислот і рідини-носія був використаний дейтерований декалін, що одночасно знизив рівень некогерентного фону від рідинної основи. У роботі представлений аналіз експериментальних даних МКРН для ОК та МК у об'ємі МРС, а також у декаліні з метою отримання інформації про можливу агрегацію молекул ПАР у відповідних системах та визначення характеру взаємодії між молекулами кислот у цих системах.

2. Експеримент

Магнітні рідинні системи магнетит/олеїнова кислота/декалін та магнетит/мірїстинова кислота/декалін із вмістом магнітного матеріалу $\varphi_m = 7\%$ (за об'ємом), а також хімічно чисті олеїнова та мірїстинова кислоти були надані Центром фундаментальних та прикладних технічних досліджень, відділом Тимішоари Академії наук Румунії (Center of Fundamental and Advanced Technical Research, Timisoara Branch of Romanian Academy of Sciences). При синтезі МРС даного типу практично усі молекули ПАР, які знаходять в рідинній системі, адсорбуються на поверхні магнітних наночастинок, тобто концентрація вільного не адсорбованого ПАР у об'ємі наданої нам МРС є дуже малою [11, 12]. Приготування зразків з надлишком ПАР для експерименту відбувалося з додаванням відповідної кількості кислоти-стабілізатора та дейтерованого декаліну (D-декаліну, $C_{10}D_{18}$) у початкову концентровану МРС таким чином, що вміст D-декаліну в рідинній основі становив близько 90%. У результаті приготування було одержано зразки з надлишком ПАР у діапазоні концентрацій ОК 5–25% (за об'ємом) та МК – 3–12% (за об'ємом). Для того, щоб уникнути впливу структурного фактора, концентрація магнітного матеріалу в усіх досліджених зразках дорівнювала $\varphi_m = 0,75$ об.%. Розчини ОК і МК за відсутності магнітних частинок у рідині були одержані шляхом розчинення кислот у дейтерованому декаліні під дією ультразвуку. Об'ємні концентрації ПАР у розчинах в декаліні становили 5–30 об.% для ОК і 3–10 об.% для МК.

Експерименти з МКРН на МРС були виконані на установці SANS-II Лабораторії нейтронно-

го розсіяння Інституту Пауля Шеррера (LNS of the Paul Scherrer Institute), м. Філіген, Швейцарія. Спектри МКРН розчинів ОК і МК у D-декаліні були отримані на установці “Yellow Submarine” Будапештського нейтронного центру (Budapest Neutron Center, Wigner Research Centre for Physics), Будапешт, Угорщина. Диференціальний переріз розсіяння одиниці об'єму зразка (інтенсивність розсіяння, $(d\sigma/d\Omega)/V_{\text{sample}} = I(q)$) було отримано як функцію модуля вектора розсіяння $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, де λ – довжина нейтронної хвилі і θ – кут розсіяння. Вимірювання проводилися при температурі 25 °С. Із експериментально отриманих первинних кривих попередньо віднімався фон, розсіяння від буфера (D-декалін, або суміш з кислотою) та пустої кювети. Перехід до абсолютних величин здійснювався шляхом нормування на розсіяння від 1 мм кювети з водою.

Отримані експериментальні залежності МКРН для МРС із надлишком ПАР апроксимувалися за допомогою формули

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

у якій перший доданок відповідає розсіянню на магнітних частинках ферофлюїду, а $I(0) = n(\rho_0 - \rho_1)^2 \langle V^2 \rangle$ – інтенсивність розсіяння в нульовий кут, n – концентрація частинок в МРС; параметр, $\eta = (\rho_1 - \rho_S)/(\rho_0 - \rho_1)$, визначається густиною довжини розсіяння магнітного ядра, ρ_0 , оболонки ПАР, ρ_1 , і рідкого середовища, ρ_S ; $V(r) = (4/3)\pi r^3$ – об'єм сфери з радіусом r ; δ – ефективна товщина стабілізаційної оболонки ПАР;

$$F(qr) = 3(\sin(qr) - qr \cos(qr))/(qr)^3$$

– формфактор сфери радіуса r ;

$$D_n(r) = \exp(-\ln^2((r/R_0)/2S^2))(r\sqrt{2\pi S})^{-1}$$

– функція логнормального розподілу за розмірами з характерним радіусом R_0 і стандартним від-

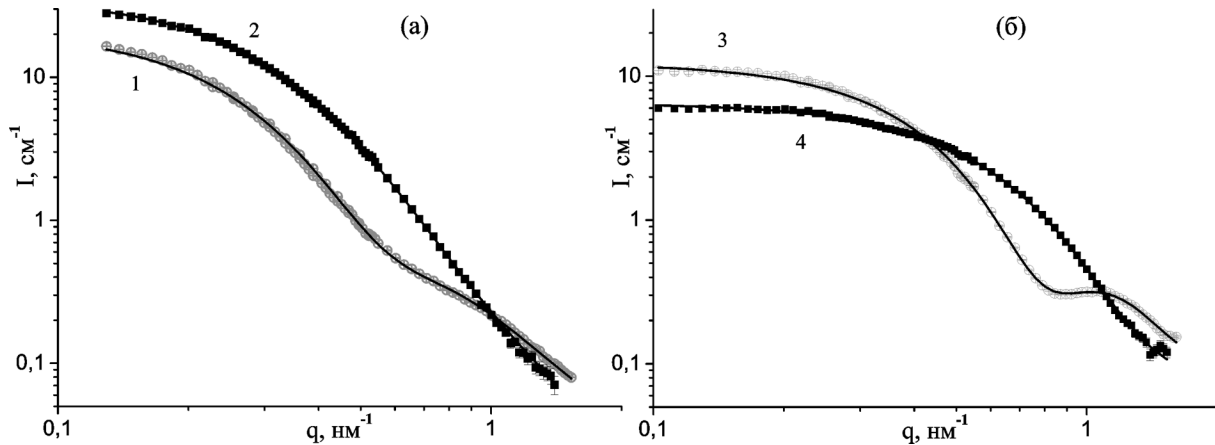


Рис. 1. Експериментальні криві МКРН для МРС, що стабілізовані молекулами олеїнової (а) та міристинової (б) кислот, без надлишку ПАР в системі. Криві 1 та 3 відповідають зразкам ферофлюїдів, приготованих на основі дейтерованого декаліну (90% D-декалін), а криві 2 та 4 — зразки з 10%-ним вмістом D-декаліну. Суцільні лінії — апроксимація кривих за допомогою формули (1), у якій було опущено другий доданок

хиленням S ; R_{\min} і R_{\max} — мінімальний і максимальний розміри магнетитових частинок в рідині; другий доданок відповідає розсіянню на вільних (неадсорбованих) молекулах ПАР в системі, а $I_S(0)$ — інтенсивність розсіяння в нульовий кут для вільних молекул кислоти в рідині; R_g — радіус інерції молекули ПАР у декаліні; I_{bkg} — залишковий некогерентний фон. У виразі (1) перший член описує розсіяння на полідисперсних наночастинках сферичної форми із структурою “ядро-оболонка”, а другий доданок відповідає розсіянню на вільних частинках ОК та МК в об’ємі МРС відповідно, який через малі розміри молекул (~ 2 нм) представлений формулою Гінье. У першому наближенні магнітним розсіянням у формулі (1) знехтували.

Апроксимація експериментальних даних для зразків МРС без надлишку ОК і МК (рис. 1) здійснювалась відповідно до виразу (1), у якому другий доданок завідома опускався. У такому випадку визначалися лише параметри розподілу за розмірами R_0 і S , товщина оболонки ПАР — δ , а також інші параметри ($I(0)$, I_{bkg} , η), які входять до моделі “ядро-оболонка”. Для ферофлюїдів, які містили відповідну кількість надлишку кислот у об’ємі МРС, зазначені перші три параметри фіксувалися і визначалися інтегральні параметри молекул ОК і МК — $I(0)_S$ та R_g , разом із рештою характеристик.

Для інтерпретації даних МКРН на розчинах ОК і МК в декаліні (за відсутності магнітних частинок

у рідині), використовувалася апроксимація Гінье:

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

Аналізуючи концентраційні залежності інтегральних параметрів (інтенсивності розсіяння в нульовий кут та радіуса інерції) вільних молекул кислот у об’ємі МРС і у розчиннику (декаліні) можна оцінити характер ефективної взаємодії між молекулами ОК та МК відповідно. Як було показано раніше [13–15], для малих молекул у розчинах концентраційна залежність інтенсивності розсіяння в нульовий кут може бути записана у вигляді

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

де Φ — об’ємна доля молекул у розчині, C — стала, яка пов’язана з ефективним об’ємом частинок, $B = (1/v) \int (g(r) - 1) dV$ — безрозмірний аналог другого віріального коефіцієнта у парному потенціалі взаємодії (v — об’єм, який займає частинка у розчині, $g(r)$ — парна функція радіального розподілу). Знак параметра B указує на характер взаємодії: притягання, якщо $B > 0$, і відштовхування, якщо $B < 0$. Наприклад, для потенціалу твердих сфер (саме лиш відштовхування) $B = -8$ [13]. Аналогічний вираз для концентраційної залежності видимого з експерименту радіуса інерції виглядає таким чином:

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

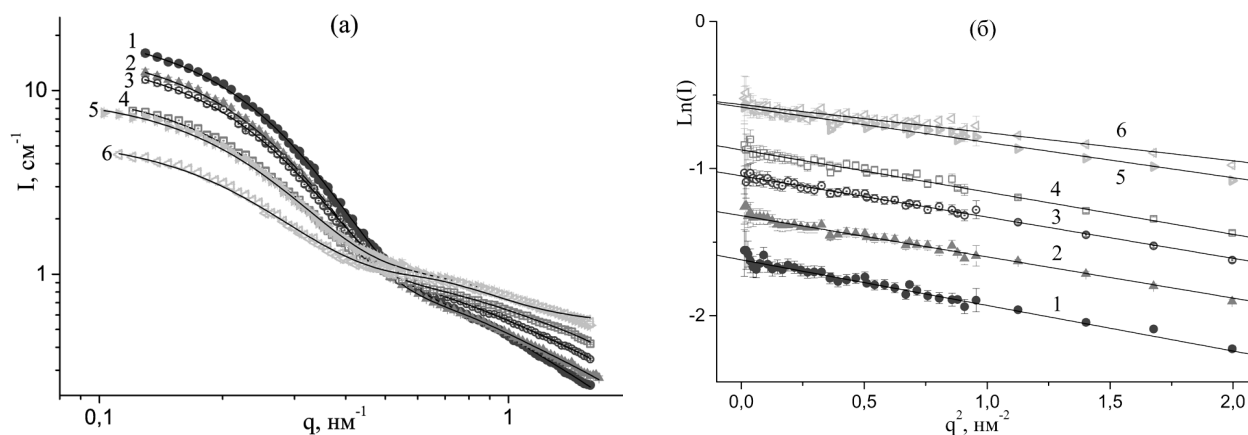


Рис. 2. Експериментальні криві МКРН на рідинній системі магнетит/олеїнова кислота/декалін з різним надлишком молекул ОК: *a* — точки, та їх апроксимація формулою (1) — суцільні лінії; криві 1–6 відповідають надлишковому вмісту ОК з концентрацією 5%, 7%, 10%, 15%, 20%, 25% за об'ємом відповідно. МКРН спектри (б) для розчину ОК у декаліні та їх апроксимація Гін'є, згідно з (2), у логарифмічному представленні; криві 1–6 відображають випадки розчинів з різними концентраціями олеїнової кислоти 5%, 7%, 10%, 12%, 20%, 30% відповідно

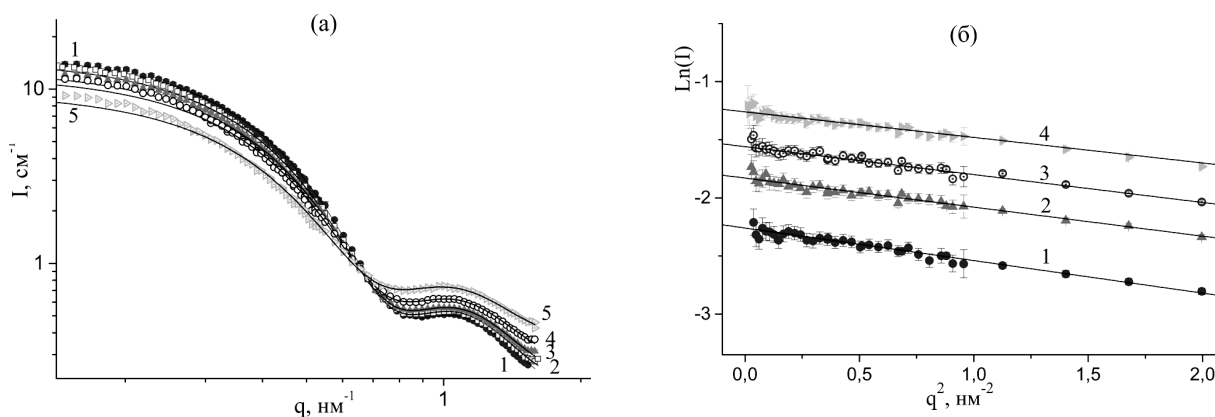


Рис. 3. Експериментальні криві МКРН на рідинній системі магнетит/мірїстинова кислота/декалін з різною об'ємною концентрацією надлишку МК: *a* — точки та їх апроксимація формулою (1) — суцільні лінії; криві 1–5 відповідають надлишковому вмісту МК з концентрацією 3%, 5%, 7%, 10%, 12% за об'ємом відповідно. МКРН спектри розсіяння нейтронів на розчині мірїстинової кислоти у декаліні різної концентрації (б) та їх апроксимація Гін'є, згідно з (2), у логарифмічному представленні; криві 1–4 — відповідно розчини з різними об'ємними концентраціями МК: 3%, 5%, 7%, 10%

де R_{g0} — справжній радіус інерції, L^2 — квадрат відстані, на якій дві частинки у розчині корелюють.

3. Результати та їх обговорення

Експериментальні криві для початкових зразків MPC без надлишку ПАР у об'ємі системи з 0,75%-ним вмістом магнетиту наведені на рис. 1: магнетит/олеїнова кислота/декалін (*a*) та магнетит/мірїстинова кислота/декалін (*б*). Спектри розсіяння від згаданих ферофлюїдів було

отримано для випадку двох різних нейтронних контрастів, коли рідинна основа систем готувалась з додаванням D-декаліну таким чином, що вихідна його частка дорівнювала 90% та 10% по відношенню до H-декаліну.

Ізотопічне заміщення у розчиннику додатково дало можливість більш точно визначити параметри розподілу за розмірами R_0 , S , та ефективну товщину стабілізаційної оболонки δ , які становили: $R_0 = 3,8(3)$ нм, $S = 0,36(1)$ і $\delta = 1,4(3)$ нм — для MPC, стабілізованої молекулами ОК, $R_0 = 2,8(1)$ нм, $S = 0,26(1)$ і $\delta = 1,4(2)$ нм — для

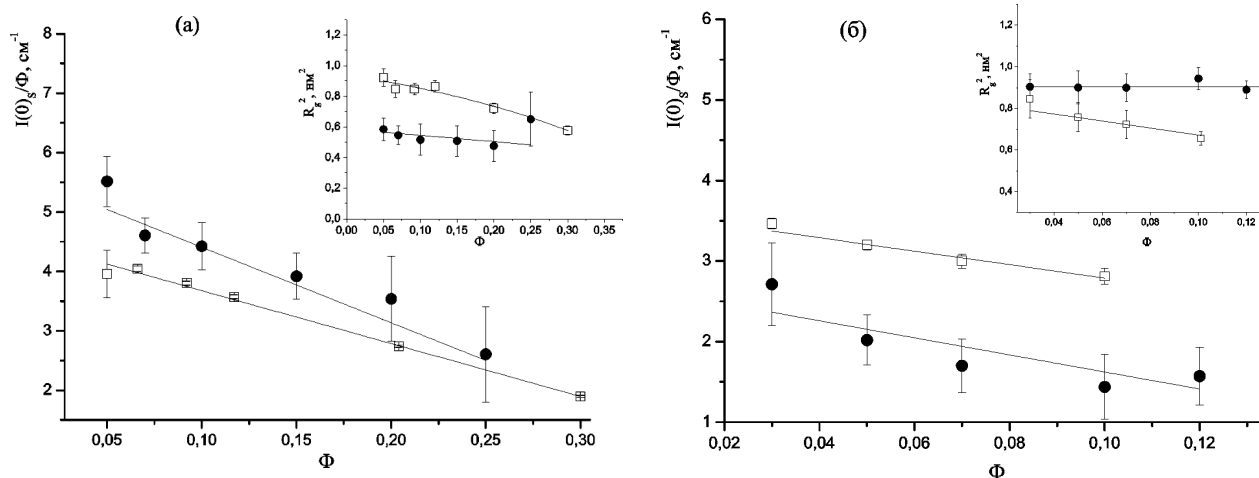


Рис. 4. Залежності нормованої на концентрацію інтенсивності розсіяння у нульовий кут від концентрації надлишку олеїнової (а) та мірстинової (б) кислоти у відповідній магнітній рідинній системі (темні кружечки) та у декаліні (світлі квадрати). На вкладці – концентраційні залежності квадрата радіуса інерції молекул ОК (а) та МК (б) у відповідній МРС та в декаліні

МРС, стабілізованої молекулами МК. Усереднення за розмірами проводилося в масштабах 1–14 нм. У подальшому ці параметри моделі (1) фіксувалися. Отримані в обох випадках параметри розподілу за розмірами магнетиту збігаються зі значеннями параметрів для аналогічних МРС, представленими раніше [16].

На рис. 2, 3 наведено експериментальні дані МКРН на магнітних рідинних системах з різним вмістом надлишку ОК та МК у об'ємі відповідно. Апроксимація представлених залежностей здійснювалася у відповідності з формулою (1) і, загалом, демонструє хороший збіг теоретичних кривих з експериментальними даними. Отримані структурні параметри МРС цілком повторюють результати попередньої роботи [16]. На рис. 2, б, 3, б наведено дані МКРН на зразках розчинів відповідних монокарбонових кислот різної концентрації у дейтерованому декаліні. Дейтерований розчинник було використано для збільшення нейтронного контрасту між молекулами ОК і МК та розчинника, а також для зменшення некогерентного фону.

Отримані при апроксимації даних, які продемонстровані на рис. 2, 3, значення інтегральних параметрів не адсорбованих молекул вказаних вище кислот, $I(0)$, S та R_g^2 , представлені у вигляді залежностей відповідно до формул (3) і (4), рис. 4.

Значення безрозмірного аналогу другого віріального коефіцієнта становили: $B = -1,95$ та $B =$

$-2,2$ у розчині ОК в декаліні та МРС відповідно, що значно більше, ніж $B = -8$ для потенціалу твердих сфер. Для випадку з надлишком МК у об'ємі МРС та розчині МК в декаліні значення коефіцієнтів такі: $B = -2,5$ та $B = -2,3$ відповідно. Звідси можна зробити висновок, що у парному потенціалі взаємодії між молекулами ОК та МК значну роль відіграють сили притягання. Залежності, указані на рис. 4, вказують на те, що взаємодія між молекулами кислот у декаліні та МРС відрізняється не дуже суттєво, однак між молекулами кислоти у МРС спостерігається додаткове відштовхування, про що свідчить занижене значення безрозмірного коефіцієнта B . Дане явище може бути пов'язане з так званим деплеційним (“depletion attraction”) притяганням [17], коли у системі виникає ефективне притягання за рахунок вилучення відносно маленьких молекул ПАР із простору між відносно великими магнітними частинками.

4. Висновки

За допомогою малокутового розсіяння нейтронів було досліджено неполярні магнітні рідинні системи з надлишком монокарбонових кислот. З проведених експериментів можна зробити висновок, що усі МРС з надлишковим вмістом ПАР, що розглядається, діапазоні концентрацій залишаються агрегаційно стійкими. Згідно з побудованими кон-

центраційними залежностями інтегральних параметрів для молекул олеїнової та міристинової кислот було оцінено характер взаємодії між ними.

Показано, що спостерігається зменшення сил притягання між молекулами ПАР у рідинних системах, яке пов'язане з наявністю магнітних частинок, на відміну від розчину відповідних кислот у рідинній основі, декаліні. Спостерігається збільшення сил притягання між не адсорбованими молекулами ОК в магнітній рідинній системі у порівнянні з МРС, стабілізованою МК. Таким чином, з точки зору мікроструктури МРС було продемонстровано, що взаємодія рідина-ПАР відіграє значну роль при стабілізації даних рідинних систем з надлишковим вмістом ПАР.

Автори висловлюють щирю подяку колегам із Центру фундаментальних та прикладних технічних досліджень (Тімішоара, Румунія) за надані зразки для досліджень. Робота виконувалась за фінансової підтримки РФФД: гранти 12-02-00649-а, 12-02-12063-офи_м.

1. В. Berkovsky and V. Bashtovoi, *Magnetic Fluids and Applications. Handbook* (Begell House, New York, 1996).
2. L. Vekas, M.V. Avdeev, and D. Bica, in *Magnetic Nanofluids: Synthesis and Structure. Nanoscience and Its Applications in Biomedicine*, edited by D. Shi (Springer, Berlin, 2009), p. 645.
3. U. Häfeli and M. Zborowski, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 10 (2009).
4. В.Е. Фертман, *Магнитные жидкости* (Вышэйшая школа, Минск, 1988).
5. С. Такетоми и С. Тикадзуми *Магнитные жидкости* (Мир, Москва, 1993).
6. В.И. Петренко, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов и др., *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* **2**, 92 (2009).
7. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov *et al.*, *Solid State Phenom.* **152**, 198 (2009).
8. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almásy *et al.*, *Coll. Surf. A* **337**, 91 (2009).
9. М.В. Авдеев, И.А. Боднарчук, В.И. Петренко и др., *ЖФХ* **83**, 7 (2009).
10. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus *et al.*, *Coll. Surf. A* **369**, 160 (2010).
11. М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, *УФН* **180**, 10 (2010).
12. В.Л. Аксенов, М.В. Авдеев, А.В. Шуленина и др., *Кристаллография* **56**, 848 (2011).
13. V.Yu. Bezzabotnov, L. Cser, T. Grosz *et al.*, *J. Phys. Chem.* **96**, 976 (1992).
14. G. Jancso, L. Cser, T. Grosz *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **66**, 515 (1994).

15. L. Cser, B. Farago, T. Grosz *et al.*, *Physica B* **180**, 848 (1992).
16. M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vekas *et al.*, *J. Coll. Interface Sci.* **334**, 37 (2009).
17. J. Bloustone, T. Virmani, G.M. Thurston *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 087803 (2006).

Одержано 14.08.13

*Л.А. Булавін, А.В. Нагорний, В.И. Петренко,
М.В. Авдеев, Л. Алмаши, Л. Рошта, В.Л. Аксёнов*

НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НЕПОЛЯРНЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМ ПРИ ИЗБЫТКЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Резюме

В работе представлены результаты исследований неполярных магнитных жидкостных систем при избытке поверхностно-активных веществ, полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов. В качестве магнитных жидкостных систем были выбраны высокостабильные феррофлюиды магнетит/олеиновая кислота/декалин и магнетит/миристиновая кислота/декалин с низким содержанием магнетита (~1 об.%) при разных значениях избытка кислот (до 25% по объему). Показано, что в исследуемом диапазоне концентраций избытка молекул кислот, агрегация магнитных частиц и молекул стабилизатора не происходит. В результате дополнительного сравнения сделаны выводы об изменениях во взаимодействии между свободными (не адсорбированными) молекулами олеиновой и миристиновой кислот в магнитных жидкостных системах и их растворах в декалине.

*L.A. Bulavin, A.V. Nagornyi, V.I. Petrenko,
M.V. Avdeev, L. Almásy, L. Rosta, V.L. Aksenov*

NEUTRON STUDIES OF THE STRUCTURE OF NON-POLAR MAGNETIC FLUIDS WITH SURFACTANT EXCESS

Summary

Non-polar magnetic fluid systems with an excess of surfactants have been studied with the use of the small-angle neutron scattering technique. Two types of highly stable ferrofluids, magnetite/oleic acid/decalin and magnetite/myristic acid/decalin, with a low (of about 1 vol.%) magnetite content and various acid fractions (up to 25 vol.%) are examined. The aggregation of magnetic particles and surfactant molecules is shown not to occur in the indicated concentration range of the acid molecule excess. The experimental results testify to a change of the interaction between the molecules of oleic and myristic acids in the free (non-adsorbed) state, when they are dissolved in magnetic fluids, and in their solutions in decalin without magnetic particles.

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 12