

## НЕЙТРОННІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ РІДИННОЇ СИСТЕМИ МАГНЕТИТ–ОЛЕЇНОВА КИСЛОТА–БЕНЗОЛ ПРИ НАДЛИШКУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ

В. І. Петренко<sup>1,2</sup>, Л. А. Булавін<sup>1</sup>, М. В. Авдеєв<sup>2</sup>, В. Л. Аксьонов<sup>2,3</sup>, Л. Рошта<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет, просп. акад. Глушкова, 2/1, Київ, 03127, Україна

<sup>2</sup>Об'єднаний інститут ядерних досліджень,  
вул. Ж. Кюрі 6, Дубна, 141980, Росія

<sup>3</sup>Російський науковий центр "Курчатовський інститут",  
пл. акад. Курчатова, 1, Москва, 123182, Росія

<sup>4</sup>Інститут фізики твердого тіла та оптики,  
вул. Конголь-Тел'є, 29-33, Будапешт, Угорщина

(Отримано 1 лютого 2008 р.; в остаточному вигляді — 17 квітня 2008 р.)

За допомогою малокутового розсіювання нейтронів досліджено рідинну систему магнетит–олеїнова кислота–бензол при надлишку поверхнево-активної речовини (олеїнова кислота). З метою виявлення можливої агрегації молекул кислоти вивчено розчини олеїнової кислоти в бензолі. Показано, що ця поверхнево-активна речовина не утворює міцел у бензолі в дослідженому діапазоні концентрацій (до 35% за об'ємом). Отримані результати вказують на те, що надлишок олеїнової кислоти (не більше ніж 25% за об'ємом) у магнітній рідинній системі не приводить до суттєвої агрегації магнітних частинок. Водночас спостережено, що притягання між молекулами олеїнової кислоти в об'ємі ферофлюїда більше, ніж у розчинах олеїнової кислоти в бензолі. Отримано, що при надлишку олеїнової кислоти більше ніж 25% відбувається різке порушення стабільності магнітної рідинної системи, яке приводить до агрегації магнітних частинок.

**Ключові слова:** малокутове розсіювання нейтронів, магнітна рідинна система, поверхнево-активна речовина.

PACS number(s): 29.30.Hs, 61.12.Ex

### ВСТУП

Магнітні рідинні системи (ферофлюїди) являють собою колоїдні розчини магнітних матеріалів [1], стабілізованих за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР). Вивчення ферофлюїдів мають як фундаментальне, так і прикладне значення [2,3]. Дослідження магнітних рідинних систем надають корисну інформацію про магнітну взаємодію та кластероутворення в наносистемах. Властивості магнітних рідинних систем дають змогу використовувати їх як демпферуючі пристрої в радіотехніці, у високоякісних гучномовцях [4]; при виробництві фарб для друку та у принтерах [5,6]; в електромеханічних приладах [7] тощо. У техніці, біології та медицині використовують ферофлюїди з певними необхідними характеристиками. Для отримання магнітних рідинних систем з наперед заданими властивостями потрібне повне розуміння процесу синтезу, а також пояснення всіх чинників, що відповідають за стабільність цих систем.

Ця робота виконана в межах дослідження чинників, що визначають стабільність магнітних рідинних систем. Одним з таких факторів є вміст молекул поверхнево-активної речовини в рідинній системі. Відомо, що для ферофлюїдів існує оптимальне співвідношення між вмістом магнітних частинок

та поверхнево-активної речовини, яке відповідає найбільш стабільному стану системи. Якщо в рідинній системі недостатня кількість ПАР для покриття всієї поверхні магнітних частинок, то погіршення стабільності магнітної рідинної системи цілком зрозуміло. Вплив надлишку вільної поверхнево-активної речовини на стабільність ферофлюїдів має складніший ефект. Для полярних магнітних рідинних систем такий надлишок потрібний для формування другого шару навколо магнітних частинок. Водночас, в органічних неполярних ферофлюїдах, з одним шаром кислоти навколо магнітної частинки такий надлишок призводить до погіршення стабільності системи. На сьогодні причина цього явища незрозуміла [8–12].

Для виявлення впливу структури ферофлюїдів на їхню стабільність у цій роботі досліджено магнетит–олеїнову кислоту–бензол рідинну систему при надлишку поверхнево-активної речовини (олеїнова кислота) за допомогою малокутового розсіювання нейтронів (МКРН), оскільки метод МКРН дає змогу отримати структурні характеристики об'єктів в інтервалі розмірів (1÷100) нм та вивчати внутрішню структуру об'єктів безпосередньо в об'ємі системи. За оптимального вмісту олеїнової кислоти (ОК) ця система є класичним прикладом високостабільного ферофлюїда [13]. Для створення значного контрасту між рід-

кою основою та оболонкою ПАР вивчали магнітні рідинні системи на основі дейтерованого бензолу (Д-бензол). Поверхнево-активні речовини зазвичай утворюють обернені міцели в неполярних розчинниках при 5% за об'ємом [14,15], що може впливати на стабільність ферофлюїдів при надлишку ПАР. Тому виявити особливості в поведінці олеїнової кислоти в об'ємі магнітної рідини, досліджено розчини олеїнової кислоти на цій основі (Д-бензол) з використанням відомого підходу [16] для аналізу розсіювання на малих молекулах у розчині.

## І. ЕКСПЕРИМЕНТ

Високостабільну рідинну систему магнетит–олеїнова кислота–Д-бензол (густина  $\rho = 1.731 \text{ г/см}^3$ , намагніченість насичення  $M_s = 895 \text{ Г}$  і характерний розмір магнітних частинок ( $1 \div 12$ ) нм) з умістом магнетиту 7% та чисту олеїнову кислоту (Merck, 98%) надано Центром фундаментальних та прикладних технічних досліджень, відділення Тімішоари, Румунська академія наук (Center of Fundamental and Advanced Technical Research, Timisoara Branch of Romanian Academy of Sciences). У наданій магнітній рідинній системі всі молекули олеїнової кислоти хемосорбовані на поверхні магнетиту та повністю її вкривають. В об'ємі ферофлюїду вільні молекули кислоти відсутні. Процес синтезу магнітної рідинної системи в органічному розчиннику докладно описано в роботах [17,18]. Зразки для експериментів приготувані шляхом додавання до наданої магнітної рідинної системи певної кількості олеїнової кислоти (до 25% за об'ємом) та дейтерованого бензолу (100%, Sigma-Aldrich), щоб отримати однаковий вміст магнетиту (1%) в усіх зразках. Надлишок олеїнової кислоти більше ніж 25% спричиняє осад магнітних частинок ферофлюїду. Розчини олеїнової кислоти отримували шляхом додавання кислоти до Д-бензолу та подальшим розчиненням за допомогою ультразвуку. Були приготувані розчини олеїнової кислоти в бензолі з об'ємними частками кислоти в інтервалі ( $5 \div 35$ )%.

Експерименти проведені на установках малокутового розсіювання нейтронів ЮМО Об'єднаний інститут ядерних досліджень (Дубна, Росія) та Yellow Submarine в Будапештському нейтронному центрі (Будапешт, Угорщина). Диференційний переріз розсіювання нейтронів на одиницю об'єму зразка (інтенсивність розсіювання) вимірювали як функцію модуля вектора розсіювання  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі нейтрона та  $\theta$  — кут розсіювання. На установці ЮМО [19,20] використовували нейтрони з довжиною хвилі в інтервалі ( $0.05 \div 0.5$ ) нм, які аналізували за методом часу прольоту. Відстань зразок–детектор становила 13 м. Сигнал розсіювання аналізували в  $q$  — інтервалі ( $0.1 \div 4$ )  $\text{нм}^{-1}$ . Калібрування виконували на ванадій [19]. В Будапештському Нейтронному Центрі використовували фіксовану довжину хвилі 0.386 нм та відстані зразок–детектор 1.3 та 5.6 м для покриття  $q$  — інтервалу в діапазоні ( $0.1 \div 4$ )  $\text{нм}^{-1}$ . Після прове-

дення корекцій на фон, буфер ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) та пусту кювету зроблено калібрування на кювету з водою [21]. Вимірювали при температурі  $25^\circ\text{C}$ . Експерименти для декількох зразків виконували на обох установках. Одержані експериментальні криві МКРН показали повну повторюваність.

Структурні параметри колоїдних частинок отримані після апроксимації експериментальних даних за допомогою моделі

$$I(q) = \frac{A}{B} I(0) + I_2(0) \exp\left(-\frac{(qR_g)^2}{3}\right) + bkg, \quad (1)$$

$$A = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_n(R) F(q, R) dR,$$

$$B = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_n(R) \frac{16}{9} \pi^2 \left( R^3 + \frac{\rho_1 - \rho_s}{\rho - \rho_1} (R + \delta)^3 \right)^2 dR,$$

де  $R$  — радіус магнітної частинки,  $D_n(R)$  — функція логнормального розподілу за розмірами частинок,  $I(0)$  — інтенсивність розсіювання нейтронів у нульовий кут,  $\delta$  — товщина оболонки;  $\rho$ ,  $\rho_1$  та  $\rho_s$  — густини довжини розсіювання ядра, оболонки та розчинника відповідно;  $I_2(0)$  — інтенсивність розсіювання нейтронів у нульовий кут для молекул олеїнової кислоти в об'ємі ферофлюїду (надлишок ОК),  $R_g$  — радіус інерції,  $bkg$  — залишковий фон. Перший доданок в (1) описує розсіювання на колоїдних частинках ферофлюїду, тоді як другий доданок відповідає розсіюванню нейтронів на вільних молекулах кислоти в розчині, який внаслідок незначних розмірів молекул ОК можна записати апроксимацією Гінье

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{(qR_g)^2}{3}\right). \quad (2)$$

Внеском від магнітного розсіювання в дослідженому діапазоні векторів розсіювання та міжчастинковою взаємодією для досліджених ферофлюїдів з 1% умістом магнітних частинок нехтували [22]. Для високостабільної 1% магнітної рідини (без надлишку ОК) другий член в (1) був опущений. У цьому випадку з апроксимації (1) експериментальних даних знаходили параметри функції  $D_n(R)$  та товщину оболонки ПАР. При подальшій обробці експериментальних даних МКРН ферофлюїдів при надлишку ПАР вказані параметри фіксували. Апроксимацію Гінье (2) використовували для опису експериментальних даних МКРН розчинів олеїнової кислоти в бензолі. Початкові ділянки експериментальних кривих МКРН для магнітних рідинних систем також апроксимували за допомогою (2) з характерним радіусом інерції колоїдних частинок ферофлюїду.

Зміна інтегральних параметрів розсіювання (радіус інерції та інтенсивність розсіювання в нульовий кут) залежно від концентрації вказує на ефективну

взаємодію між частинками. Як було показано раніше [16,23,24], для малих молекул концентраційна залежність інтенсивності розсіювання в нульовий кут може бути апроксимована функцією

$$\frac{I(0)}{\Phi} \sim C(1 + B\Phi), \quad (3)$$

де  $C$  — параметр, пов'язаний з об'ємом частинки,  $B$  — безрозмірний аналог другого віріального коефіцієнта,  $\Phi$  — об'ємна частка розчиненого зразка. Знак другого віріального коефіцієнта відповідає відштовхуванню ( $B < 0$ ) або притяганню ( $B > 0$ ) в системі. Як відомо [16], для потенціалу твердих сфер  $B = -8$ . Вираз для концентраційної залежності радіуса інерції має вигляд [16]

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

де  $R_{g0}$  — дійсний радіус інерції частинки,  $P$  — квадрат відстані, на якій дві частинки в розчині корелюють.

## II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні криві МКРН рідинної системи магнетит–олеїнова кислота–бензол з умістом магнетиту 1% за об'ємом та різним умістом надлишку олеїнової кислоти в розчині (% ПАР) зображені на рис. 1. Як бачимо, експериментальні криві МКРН добре апроксимуються моделлю (1). Винятком є лише крива з 25% надлишком кислоти. Отримані при апроксимації експериментальних даних параметри наведені в табл.1. Параметр  $\eta = (\rho_1 - \rho_s)/(\rho - \rho_1)$  пов'язаний з густинами розсіювання ядра, оболонки та

розчинника. Моделювали з фіксованими значеннями  $R_0 = 3.31$  нм,  $S = 0.37$  — середнє значення радіуса частинок та дисперсія відповідно (параметри лог-нормального розподілу за розмірами) та  $\delta = 1.4$  нм, які отримані при апроксимації 1% магнітної рідинної системи без надлишку ПАР. Інтервал інтегрування в (1) вибирали (0.5 ÷ 12) нм. На нашу думку, можливою причиною поганої апроксимації експериментальної кривої МКРН ферофлюїду при надлишку ПАР 25% може бути поява внеску від структурного фактора, який не є суттєвим за меншим надлишком.

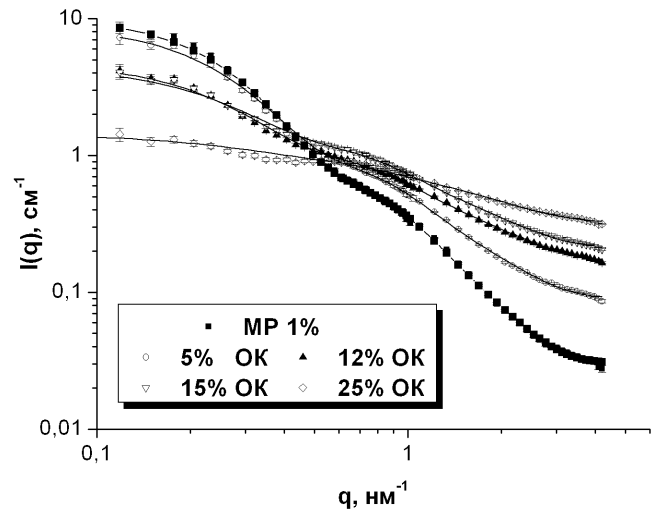


Рис. 1. Експериментальні криві МКРН для 1% магнітної рідинної системи без надлишку та з різним надлишком олеїнової кислоти. Об'ємна частка надлишку ОК у ферофлюїді становить (5÷25)%. Суцільні лінії — апроксимація даних за допомогою рівняння (1).

Конц. ПАР, %	$I(0), \text{см}^{-1}$	$bkq, \text{см}^{-1}$	$\eta$	$I_2(0), \text{см}^{-1}$	$R_g, \text{нм}$
5	8.77 ±0.05	0.091 ±0.002	-0.755 ±0.003	0.09 ±0.01	0.83 ±0.05
12	4.39 ±0.06	0.170 ±0.002	-0.686 ±0.003	0.194 ±0.002	0.84 ±0.02
15	3.98 ±0.06	0.213 ±0.001	-0.659 ±0.003	0.243 ±0.009	0.86 ±0.02
25	0.75 ±0.07	0.328 ±0.001	-0.6 ±0.01	0.336 ±0.008	0.88 ±0.01

Таблиця 1. Параметри, отримані при апроксимації експериментальних даних.

На рис. 2 зображені експериментальні криві МКРН розчинів олеїнової кислоти в бензолі з різним умістом кислоти. Як бачимо, формула Гін'є (2) добре описує експериментальні дані. Концентраційні залежності нормованої інтенсивності розсіювання й радіуса інерції для олеїнової кислоти в бензолі та в ферофлюїді наведені на рис. 3 та рис. 4. З графіків видно, що в системі олеїнова кислота–бензол домінує відштовху-

вання між молекулами ОК. Зауважимо, що отримане значення другого віріального коефіцієнта  $B = -2.2$  значно більше ніж  $B = -8$  для потенціалу твердих сфер, коли в системі є тільки відштовхування. Звідси слід зробити висновок, що в парному потенціалі, який описує взаємодію між молекулами кислоти в бензолі, спостерігаємо досить сильне притягання. Експериментальний об'єм молекули кислоти в розчи-

ні ( $V_{\text{exp}} \approx 670 \text{ \AA}^3$ ), який знайдено з константи в рівнянні (3), у 2.2 рази більший, ніж ван-дер-ваальсовий об'єм молекули олеїнової кислоти ( $V_{\text{VDW}} \approx 300 \text{ \AA}^3$ ), розрахований у роботах [25,26]. Водночас, знайдений об'єм молекули кислоти в розчині практично збігається з парціальним молярним об'ємом олеїнової кислоти ( $V_p \approx 524 \text{ \AA}^3$ ) та виключеним об'ємом молекули ОК ( $V_{\text{excl}} \approx 540 \text{ \AA}^3$ ), що був розрахований за формулою Танфорда [27]. Оскільки немає сильного зростання інтенсивності розсіювання в інтервалі концентрацій (5÷35)% (рис.2) та об'єм молекули, який було знайдено з експериментальних даних, мало відрізняється від парціального й виключеного об'єму, то ми можемо зробити висновок, що в дослідженому інтервалі концентрацій молекули олеїнової кислоти не утворюють міцел.

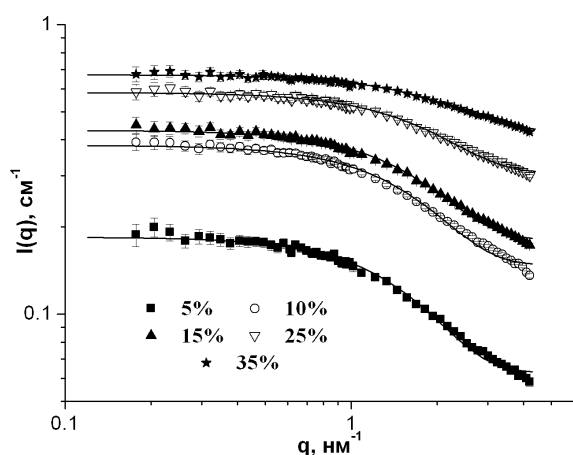


Рис. 2. Експериментальні МКРН криві для розчинів олеїнової кислоти в бензолі з різними об'ємними частками кислоти. Суцільні лінії — апроксимація Г'інзе (2) експериментальних даних.

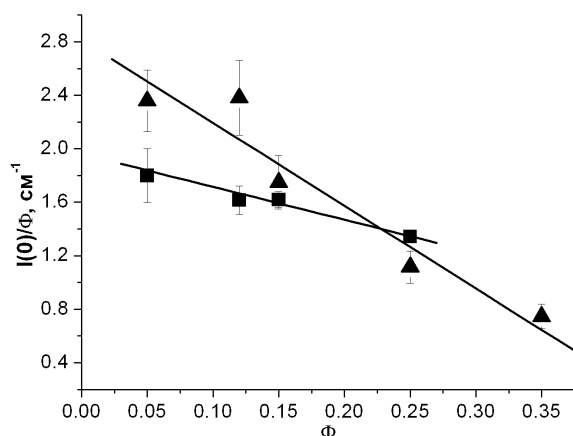


Рис. 3. Залежність інтенсивності розсіювання нейтронів у нульовий кут, нормованої на об'ємну частку олеїнової кислоти, для молекул ОК в магнітній рідинній системі (квадрати) та в бензолі (трикутники) від об'ємної частки олеїнової кислоти. Суцільні лінії відповідають лінійній апроксимації згідно з рівнянням (3).

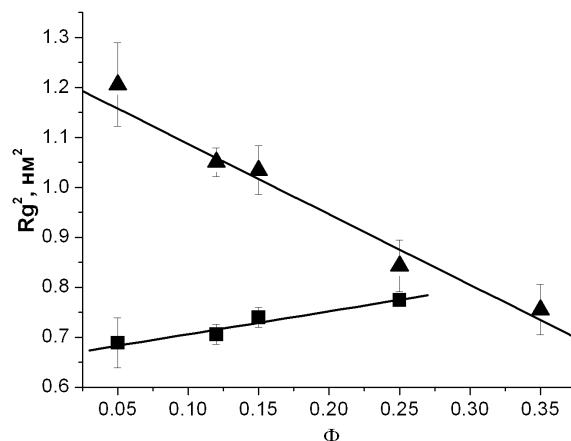


Рис. 4. Залежність радіусу інерції молекул олеїнової кислоти в магнітній рідинній системі (квадрати) та в бензолі (трикутники) від об'ємної частки олеїнової кислоти. Суцільні лінії відповідають лінійній апроксимації згідно з рівнянням (4).

У розчині ферофлюїду з надлишком олеїнової кислоти спостерігаємо зростання притягання між молекулами ОК, про що свідчать значення коефіцієнта  $B = -1.2$  (рис. 3). Слід зауважити, що, на відміну від розчину ОК в бензолі, при збільшенні концентрації надлишку в магнітній рідинній системі помітне зростання видимого радіуса інерції молекул кислоти. Отже, з отриманих структурних параметрів колоїдних частинок у магнітній рідинній системі можна зробити висновок, що хоча надлишок ПАР не приводить до значної агрегації магнітних частинок, все ж ефективне притягання між молекулами ОК зростає. На нашу думку, цей фактор стає суттєвим при зростанні надлишку ПАР у системі більше за 25%. Слід зазначити, що вплив надлишку ОК на стабільність зразків доволі повільний. Досліджені магнітні рідинні системи залишаються стабільними навіть через рік після їх приготування. Зміна стабільності відбувається значно швидше лише при надлишку ПАР більше за 25%.

### III. ВИСНОВКИ

З експериментальних даних малокутового розсіювання нейтронів отримані структурні параметри колоїдних частинок у магнітній рідинній системі з надлишком олеїнової кислоти. Одержані результати вказують на те, що надлишок поверхнево-активної речовини з об'ємною часткою менше 25% не приводить до помітної агрегації магнітних частинок. Рідинна система магнетит–олеїнова кислота–бензол при надлишку кислоти залишається стабільною доволі тривалий час. Водночас значно зростає притягання між молекулами олеїнової кислоти в магнітній рідинній системі порівняно з її розчинами в бензолі. При надлишку поверхнево-активної речовини більше ніж 25% відбувається різке порушення стабільності магнітної рідинної системи, яке приводить до агрегації магнітних частинок.

Ми висловлюємо подяку нашим колегам із Центру фундаментальних та прикладних досліджень (Тімішоара, Румунія) за люб'язно надані нам зразки для досліджень.

- 
- [1] Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв, *Молекулярна фізика* (Знання, Київ, 2006).
- [2] *Magnetic Fields and Applications Handbook* (Beggel House, New York, 1996).
- [3] *Book of abstracts of the 6th International Conference on Clinical and Scientific Applications of Magnetic Carriers* (Krems, 2006).
- [4] T. Nakagawa, A. Yamada, *IEEE Trans. Mag.* **35**, 3604 (1999).
- [5] S. Sen, M. Manciu, F. S. Manciu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1479 (1999).
- [6] F. S. Manciu, M. Manciu, S. Sen, *J. Magn. Magn. Mater.* **220**, 285 (2000).
- [7] F. Gazeau, C. Baravian, J.-C. Bacri, R. Perzhinski, M. I. Shliomis, *Phys. Rev. E* **56**, 614 (1997).
- [8] H. B. Wang, Y. M. Li, D. S. Liu, *Chem. J. Chin. Univ.* **25**, 140 (2004).
- [9] P. Izquierdo *et al.*, *Langmuir* **18**, 26 (2002).
- [10] A. B. Jodar-Reyes, A. Martin-Rodriges, J. L. Ortega-Vinuesa, *J. Coll. Interface Sci.* **298**, 248 (2006).
- [11] V. L. Alexeev, *J. Coll. Interface Sci.* **206**, 416 (1998).
- [12] J. Bibette, D. Roux, B. Pouligny, *J. Phys. II France* **2**, 401 (1992).
- [13] R. E. Rozenweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1985).
- [14] K. Mukherjee, S. P. Moulik, *Langmuir* **9**, 1727 (1993).
- [15] S. M. Emin, P. S. Denkova, K. I. Papazova, C. D. Dushkin, E. Adachi, *J. Coll. Interface Sci.* **305**, 133 (2007).
- [16] V. Yu. Bezzabotnov *et al.*, *J. Phys. Chem.* **96**, 976 (1992).
- [17] D. Bica, *Romanian Rep. Phys.* **47**, 265 (1995).
- [18] L. Vekas *et al.*, *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **117**, 104 (2001).
- [19] Yu. M. Ostanevich, *Macromol. Chem.* **15**, 91 (1988).
- [20] I. N. Serdyuk, *Physica B: Condens. Matt.* **234-236**, 892 (1997).
- [21] B. Jacrot, *Rep. Prog. Phys.* **39**, 911 (1976).
- [22] M. V. Avdeev *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 371 (2004).
- [23] G. Jancso *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **66**, 515 (1994).
- [24] L. Cser *et al.*, *Physica B: Condens. Matt.* **180-181**, 848 (1992).
- [25] A. G. Ramazanova *et al.*, *Rus. Chem. Bull.* **55**, 666 (2006).
- [26] A. G. Ramazanova, V. V. Korolev, E. V. Ivanov, *Rus. J. Phys. Chem.* **81**, 560 (2007).
- [27] C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **76**, 3020 (1997).

**NEUTRON INVESTIGATIONS OF MAGNETITE–OLEIC ACID–BENZENE FERROFLUIDS STABILITY WITH THE EXCESS OF SURFACTANT**

V. I. Petrenko<sup>1,2</sup>, L. A. Bulavin<sup>1</sup>, M. V. Avdeev<sup>2</sup>, V. L. Aksenov<sup>2,3</sup>, L. Rosta<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*National Taras Shevchenko University of Kyiv, Physics Department, 2/1, Akad. Glushkov Ave., Kyiv, 03127, Ukraine*

<sup>2</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, 6, Joliot-Curie St., Dubna, 141980, Russia*

<sup>3</sup>*Russian Research Center “Kurchatov Institute”, 1, akad. Kurchatov Sq., Moscow, 123182, Russia*

<sup>4</sup>*Institute for Solid State Physics and Optics, 29-33, Konkol-Tege St., Budapest, Hungary*

Magnetite–oleic acid–benzene magnetic fluid with the excess of oleic acid was studied by small-angle neutron scattering. Pure solutions of oleic acid in benzene were also investigated to reveal a possible micelle formation of molecules. It was shown that oleic acid does not form micelles in the investigated range of concentration. The results of experiment indicate that the surfactant excess (smaller than 25% volume fraction) does not lead to any observable aggregation of the magnetic particles. At the same time a bigger attraction between free molecules of surfactant in the ferrofluids in comparison with solutions of oleic acid in benzene is observed. A dramatic breaking of the stability occurs and it leads to the aggregation of magnetic particles if the excess of surfactant is bigger than 25%.