

Магнитные жидкости

Магнитные жидкости (МЖ) – взвешенные дисперсии магнитных наночастиц (ферромагнетиков, ферримагнетиков или суперпарамагнетиков, размером обычно 5–15 нм) в несущей жидкости (вода, органический растворитель, силиконовое или минеральное масло), стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ), и сильно поляризующиеся (намагничивающиеся) в присутствии магнитного поля.

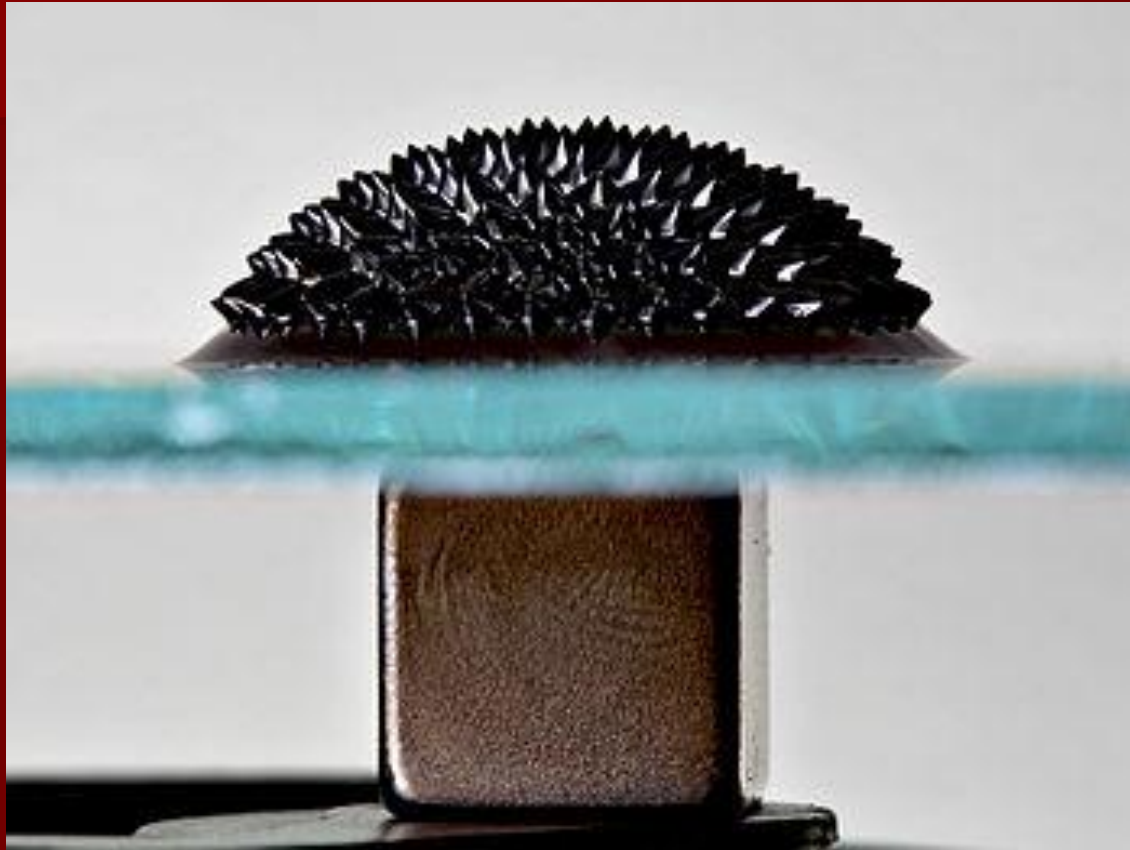
МЖ представляют собой трехкомпонентную систему, состоящую из дисперсионной среды, магнитной фазы и стабилизатора.

Стабилизатор (ПАВ) необходим для обеспечения устойчивости МЖ (взаимодействуя с магнитными наночастицами, он образует защитную оболочку вокруг частиц и препятствует их слипанию из-за Ван-дер-Ваальсовых или магнитных сил).

Разновидностью МЖ являются ферромагнитные жидкости (ФМЖ), в которых магнитной фазой являются наночастицы магнетита.

ФМЖ, несмотря на название, не проявляют ферромагнитных свойств (не сохраняют остаточной намагниченности после исчезновения внешнего магнитного поля) и являются «суперпарамагнетиками» из-за высокой магнитной восприимчивости.

Магнитные жидкости



**Ферромагнитная жидкость на стекле
(под воздействием магнита под стеклом)**

Магнитные жидкости

Типичные ПАВ (стабилизаторы) для ФМЖ:

олеиновая кислота;

полиакриловая кислота;

лимонная кислота;

олеат натрия;

полиакрилат натрия;

цитрат натрия

тетраметиламмония гидроксид.

ПАВ препятствуют слипанию наночастиц, мешая им образовать слишком тяжелые кластеры. Молекулы ПАВ имеют полярную «головку» и неполярный «хвост» (или наоборот); один из концов адсорбируется к частице, а другой прикрепляется к молекулам жидкости-носителя, образуя, соответственно, обычную или обратную мицеллу вокруг частицы, что приводит к возникновению кулоновских сил отталкивания между частицами, **повышает стабильность МЖ на водной основе**.

Вместе с тем, **ПАВ могут быть вредны для магнитных свойств МЖ (в особенности, для магнитного насыщения МЖ)**. Добавление ПАВ (или других посторонних веществ) может уменьшать также плотность упаковки ферромагнитных частиц в МЖ, тем самым уменьшая ее вязкость.

Магнитные жидкости (МЖ)

Свойства магнитных жидкостей

Свойства МЖ определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов (твердой магнитной нанофазы, жидкости-носителя и стабилизатора), варьируя которыми можно изменять физико-химические параметры МЖ (в зависимости от конкретных условий применения).

Известен ряд общих уникальных свойств МЖ (их 10):

1. **Высокая магнитная восприимчивость к магниту (суперпарамагнетизм).** Следует помнить, что ФМЖ теряют магнитные свойства при $T > T_{\text{Кюри}}$ ($T_{\text{Кюри}}$ зависит от состава МЖ).

2. **Увеличение магнитной восприимчивости при снижении температуры (закон Кюри-Вейса):** холодная МЖ сильнее притягивается к магниту.

Магнитные жидкости (МЖ)

Свойства магнитных жидкостей

3. Устойчивость. Это свойство выражает способность твердых магнитных наночастиц в составе МЖ:

не слипаться (не агрегировать) и не выделяться в отдельную фазу даже в очень сильном магнитном поле; удерживаться во взвешенном состоянии за счет броуновского движения;

сохранять в течение определенного времени магнитную восприимчивость к магниту.

Длительность устойчивого состояния может колебаться от нескольких секунд до нескольких лет и существенно зависит от размера и химического состава наночастиц дисперсной фазы, от физических характеристик коллоида (носителя и ПАВ) и от внешних условий (температуры T , напряженности магнитного поля H др.).

4. Магнитобарьерность (уплотнительное, герметизирующее свойство). МЖ предотвращают попадание посторонних частиц в рабочий объем аппаратов, выдерживают давление 2–3 МПа для рабочих узлов с вращательным движением.

Магнитные жидкости (МЖ)

Свойства магнитных жидкостей

5. Высокая плотность в магнитном поле.

Так, плотность 1 см МЖ на основе магнетита ($C = 0,2$ моль/л) при создании магнитного поля с напряженностью $H = 2,15$ кА/см повышается в 50 раз. В результате немагнитные тела (нефть, цветные металлы) легко всплывают в магнетизированной МЖ и могут быть сепарированы (разделены).

6. Магнитоакустичность – способность МЖ генерировать ультразвуковые колебания. Это свойство проявляется для МЖ в замороженном или полимеризованном состоянии при одновременном воздействии постоянного (подмагничивающего) и переменного магнитных полей.

7. Магнитодемпферность. Это свойство выражает способность МЖ амортизировать и подавлять нежелательные ВЧ-резонансные звуковые колебания.

Магнитные жидкости (МЖ)

Свойства магнитных жидкостей

8. Антифреттинг – способность МЖ снижать сопротивление трения при нанесении ее на поверхность сильного (неодимого) магнита. Это позволяет магниту скользить по гладкой поверхности с минимальным сопротивлением (что используют в машиностроении).

9. Радиопоглощение – способность МЖ снижать отражение электромагнитных волн. Покрытия на основе МЖ, нанесенные на поверхность летательных аппаратов, могут поглощать электромагнитные волны, уменьшая тем самым эффективную поверхность рассеивания.

10. Магнитооптичность – сильная способность преломлять свет (магнитооптический эффект МЖ на шесть порядков выше по сравнению с другими жидкостями).

Другие свойства (термостойкость, гидрофобность, химическая стойкость, нетоксичность, вязкость, испаряемость) – **дифференцированы** (в зависимости от применения).

Магнитные жидкости (МЖ)

Применение магнитных жидкостей

- Ввиду уникальности свойств магнитные жидкости находят широкое применение в различных областях науки и техники.
- Наиболее широко МЖ используют:
 - **1) в вакуумных установках и в автоклавах – в качестве статических или динамических магнитожидкостных уплотнений** (для герметизации камер и сосудов, находящихся под давлением или вакуумом, или испытывающих воздействие жидких и газовых агрессивных сред или пыли);
 - **2) в магнитных сепараторах** (для разделения материалов с различной плотностью, для очистки сточных вод, очистки водных поверхностей от нефтепродуктов при аварийных разливах);
 - **3) в магнитожидкостных (машиностроительных) устройствах с узлами трения** (качестве магнитоуправляемых смазок);
 - **4) в акустических динамиках радиотехнических и электронных устройств** (для генерирования в замороженном состоянии ультразвуковых колебаний в магнитных полях);
 - **5) в магнитожидкостных амортизаторах и демпферах** (для подавления нежелательных ВЧ-резонансных звуковых колебаний);

Магнитные жидкости (МЖ)

Применение магнитных жидкостей

- **б) в сварных (и других высоконагруженных действующих) конструкциях из ферромагнитных материалов – для их коррозионного мониторинга (на предмет появления, наличия или роста трещин) методом магнитной неразрушающей дефектоскопии .**

В основе данного высокочувствительного метода лежит искажение магнитного поля в контролируемом изделии при наличии трещин.

С целью выявления искажений магнитного поля, контролируемую поверхность изделия намагничивают (например, с помощью постоянного магнита или соленоида), наносят на поверхность ФМЖ (стабилизированную водную или водно-масляную суспензию наночастиц Fe_3O_4), затем осматривают изделие, отыскивают неравномерность магнитного поля.

Магнитные жидкости (МЖ)

Дифференцированные применения магнитных жидкостей

- **7)** в подъемно-транспортных механизмах с подшипниковыми узлами (только МЖ с низкой вязкостью и низкой испаряемостью в сочетании с высокой термостойкостью);
- **8)** в печатной промышленности – при создании магнитных красок и чернил (только МЖ с высокой испаряемостью и на основе ферритов, дающих широкий спектр цветов и оттенков);
- **9)** в различных областях науки и техники – для изготовления защитных слоистых пленочных наноматериалов (только гидрофобные МЖ и на основе магнитных фаз, обладающих химической устойчивостью при контакте с агрессивной технологической средой заданной температуры);
- **10)** в медицине – для изготовления магнитожидкостных носителей лекарств (только нетоксичные МЖ и на основе суперпарамагнитных фаз, обладающих биологической устойчивостью при контакте с живыми клетками и тканями организма).

Магнитные жидкости (МЖ)

Устойчивость магнитных жидкостей

Успешное применение магнитных жидкостей тесно связано с их агрегативной и седиментационной устойчивостью.

1. Агрегативная устойчивость – устойчивость магнитных наночастиц МЖ к коагуляции и агрегации.

Условием агрегативной устойчивости является преобладание электростатических и стерических сил отталкивания между частицами (по сравнению с Ван-дер-Ваальсовыми и магнитными силами притяжения), что достигается правильным выбором ПАВ в составе МЖ.

Так, использование в качестве ПАВ *олеиновой кислоты* (с длиной молекул $\delta = 2$ нм) обеспечивает длительную стабилизацию частиц магнетита размером ~ 20 нм, тогда как для стабилизации более крупных частиц магнетита требуется применение ПАВ с большей (по сравнению с олеиновой кислотой) длиной молекул.

2. Седиментационная устойчивость – устойчивость МЖ к расслоению при воздействии гравитационного, магнитного и электрического полей, а также центробежных сил.

Условием седиментационной устойчивости является малость скорости оседания наночастиц дисперсной фазы (по сравнению со скоростью броуновского движения), что достигается правильным выбором дисперсионной среды в составе МЖ.

Так, использование в качестве дисперсионной среды *минерального масла* обеспечивает длительную стабилизацию более крупных наночастиц магнетита (в ~ 3 раза большего размера), чем при использовании воды (для магнитных жидкостей на воде максимальный размер частиц феррофазы составляет 7 нм).

Магнитные жидкости (МЖ)

Получение магнитных жидкостей

Получение МЖ связано с решением двух основных задач:

- **- синтез ультрадисперсных магнитных наночастиц;**
- **- стабилизация их в жидкости-носителе.**

Наиболее успешно обе задачи решают в ходе *in situ* процесса, в котором получение высоко дисперсного магнитного материала проводят непосредственно в жидкости-носителе с одновременной стабилизацией его ПАВ (в ходе образования наночастиц).

В качестве магнитного материала часто используют наночастицы магнетита. Основное достоинство дисперсии наночастиц магнетита по сравнению с дисперсиями других ферромагнитных материалов – это технологическая простота и отработанность методик их получения.

Наилучшими стабилизаторами оказываются такие вещества, которые хорошо адсорбируются на поверхности наночастиц магнитной фазы, а свободной частью своей молекулы хорошо растворяются в жидкости-носителе. Этим условиям обычно хорошо отвечают вещества с длинной углеводородной цепочкой (C_{10} – C_{20}), содержащие функциональные группы (ОН, NH_2 , $COOH$, и т.д.). Эффект стабилизации объясняют понижением поверхностной энергии диспергированных наночастиц.

Магнитные жидкости (МЖ)

Получение ФМЖ на основе магнетита

Впервые магнитная жидкость была получена Папелом методом мокрого помола в шаровой мельнице грубодисперсного порошка магнетита в течение 3 месяцев в среде керосина с добавкой олеиновой кислоты в качестве стабилизатора.

Диспергационный метод помола (при объеме исходного порошка 20 % и объеме загруженных шаров 35 % от объема мельницы) позволил получить магнитные частицы размером 100 нм (при сухом помоле – 600 нм), однако не обеспечил высоких магнитных свойств полученной МЖ (из-за загрязнения ее продуктами длительного истирания шаров при работе мельницы).

Магнитные жидкости (МЖ)

Получение ФМЖ на основе магнетита

В настоящее время основными методами синтеза ФМЖ являются:

1. Гидролиз неорганических солей (метод соосаждения Массарта). Его реализуют при 20–80 °С в водной щелочной (аммиачной) среде с добавкой олеата натрия $C_{17}H_{33}COONa$ или в среде многоатомного спирта (глицерин или этиленгликоль) с добавкой полиакриловой кислоты $(CH_2-CH-COOH)_n$;

2. Межфазный синтез (метод микроэмульсий).

Его реализуют при 20 °С введением неорганических солей железа и ПАВ в двухфазную систему вода-гексан (с избытком органической фазы) с последующим интенсивным перемешиванием, затем введением олеиновой кислоты (для перевода образующихся магнитных наночастиц в органическую фазу);

3. Термолиз органических солей (в безводной среде высококипящего органического растворителя).

Его реализуют при 280–300 °С введением солей железа на основе высокомолекулярных карбоновых кислот (стеараты) и смеси ПАВ (олеиновая кислота + олеоиламин) в высококипящий октадецен $C_{18}H_{36}$.

Магнитные жидкости (МЖ)

Модифицирование магнитных жидкостей

Модифицирование МЖ – это изменение состава жидкости-носителя в МЖ (без изменения состава магнитной нанофазы) для улучшения спектра свойств или необходимости расширения области применения МЖ. Имеются два метода модифицирования МЖ.

Первый метод замены одной жидкости-носителя другой (метод Розенцвайга) основан на подборе и введении в МЖ полярной флокулирующей добавки (вызывающей хлопьевидную коагуляцию и осаждение магнитной нанофазы), отделении стабилизированного осадка от МЖ, с последующим диспергированием осажденных магнитных наночастиц в другой жидкости-носителе (с возможной сменой стабилизатора).

В качестве флокулирующей добавки к МЖ используют ацетон, этилацетат, а также полимеры (поливиниловый спирт, крахмал, полистирол, полиакриламид, полимеры диметилсилоксана и др.).

Важным требованием к полимерным флокулянтам является их хорошая смешиваемость с жидкостью-носителем.

Магнитные жидкости (МЖ)

Модифицирование магнитных жидкостей

Второй метод модифицирования основан на конверсии (превращении) гидрофильной МЖ в гидрофобную МЖ.

Для этого к гидрофильным наночастицам магнетита (или феррита, в составе МЖ на водной основе) сначала добавляют олеиновую кислоту, затем добавляют избыток неполярного органического растворителя (например, гексан), интенсивно перемешивают композицию (в результате чего магнитная нанофаза переводится в органический носитель); после отстаивания гидрофобную МЖ (образовавшуюся в органической фазе) отделяют от воды.

Гидрофобные МЖ используют для создания магнитных композиционных материалов на основе гидрофобных биополимеров (таких как, поли(α -оксипропионовая) кислота или ее сополимеры с гликолиевой кислотой), находящих применение в качестве имплантантов.